

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-235868

(43)Date of publication of application : 29.08.2000

(51)Int.Cl.

H01M 10/40  
H01M 2/18  
// H01M 4/02

(21)Application number : 11-310303

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 29.10.1999

(72)Inventor : TAKAMI NORIO  
HASEBE HIROYUKI  
OSAKI TAKAHISA  
KANDA MOTOI

(30)Priority

Priority number : 10308476  
10359154Priority date : 29.10.1998  
17.12.1998

Priority country : JP

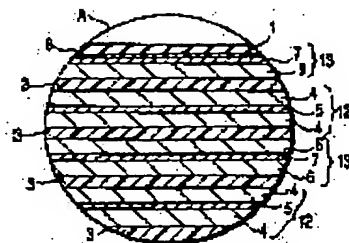
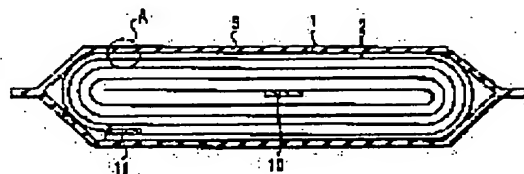
JP

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent an exterior packaging material of a secondary battery from swelling by restraining the generation of gas when stored at high temperatures as well as to improve large current discharge characteristics and charge/discharge cycle characteristics.

SOLUTION: This secondary battery is equipped with an electrode group 2 comprising a positive electrode 12, a negative electrode 13 including a material for occluding/releasing a lithium ion, and a separator 3 arranged between the positive electrode 12 and the negative electrode 13; a nonaqueous electrolyte impregnated into the electrode group 2 and including a nonaqueous solvent and a lithium salt dissolved therein; and a sheet-made exterior packaging material 1 of 0.5 mm or less in thickness including a resin layer and accommodating the electrode group 2; wherein the nonaqueous solvent contains  $\gamma$ -butyrolactone from over 50 vol.% to under or equal to 95 vol.% of the total nonaqueous solvent.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

12.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-235868

(P2000-235868A)

(43) 公開日 平成12年8月29日 (2000.8.29)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マコ-ト\* (参考)

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

A 5 H 0 1 4

2/18

2/18

Z 5 H 0 2 1

// H 0 1 M 4/02

4/02

B 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願平11-310303

(22) 出願日 平成11年10月29日 (1999. 10. 29)

(31) 優先権主張番号 特願平10-308476

(32) 優先日 平成10年10月29日 (1998. 10. 29)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平10-359154

(32) 優先日 平成10年12月17日 (1998. 12. 17)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 高見 則雄

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会

社東芝川崎事業所内

(72) 発明者 長谷部 裕之

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会

社東芝川崎事業所内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

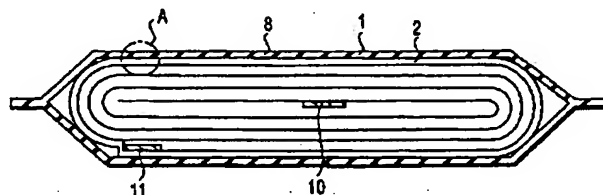
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高温で貯蔵した際の実ガス発生を抑制することにより、外装材が膨れるのを抑え、かつ大電流放電特性及び充放電サイクル特性を向上することが可能な非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 正極12と、リチウムイオンを吸蔵・放出する材料を含む負極13と、前記正極12及び前記負極の13間に配置されるセパレータ3とを備える電極群22；前記電極群2に含浸され、非水溶媒と、前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩とを含む非水電解液；前記電極群2が収納され、樹脂層を含む厚さが0.5mm以下のシート製の外装材1；を具備し、前記非水溶媒は、γ-ブチロラクトンを非水溶媒全体の50体積%より多く、95体積%以下含有することを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する材料を含む負極と、前記正極及び前記負極の間に配置されるセパレータとを備える電極群；前記電極群に含浸され、非水溶媒と、前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩とを含む非水電解液；前記電極群が収納され、樹脂層を含む厚さが0.5mm以下のシート製の外装材；を具備し、

前記非水溶媒は、 $\gamma$ -ブチロラクトンを非水溶媒全体の50体積%より多く、95体積%以下含有することを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する材料を含む負極と、前記正極及び前記負極の間に配置されるセパレータとを備える電極群；前記電極群に含浸され、非水溶媒と、前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩とを含む非水電解液；前記電極群が収納される厚さが0.3mm以下の外装材；を具備し、

前記非水溶媒は、 $\gamma$ -ブチロラクトンを非水溶媒全体の50体積%より多く、95体積%以下含有することを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項3】 前記非水溶媒の $\gamma$ -ブチロラクトンの比率は、60体積%以上、95体積%以下であることを特徴とする請求項1または2記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】 前記非水溶媒は、エチレンカーボネートを更に含むことを特徴とする請求項1または2記載の非水電解液二次電池。

【請求項5】 前記非水溶媒は、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、トリフロロプロピレン、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート及び芳香族化合物から選ばれる少なくとも1種類からなる第3溶媒を更に含むことを特徴とする請求項4記載の非水電解液二次電池。

【請求項6】 前記正極及び前記セパレータがこれらの境界の少なくとも一部に存在する接着性を有する高分子により一体化されていると共に、前記負極及び前記セパレータがこれらの境界の少なくとも一部に存在する接着性を有する高分子により一体化されていることを特徴とする請求項1または2記載の非水電解液二次電池。

【請求項7】 前記正極、前記負極及び前記セパレータは、前記正極及び前記負極に含まれる結着剤を熱硬化させることにより一体化されていることを特徴とする請求項1または2記載の非水電解液二次電池。

【請求項8】 前記セパレータは、空気透過率が600秒/100cm<sup>3</sup>以下の多孔質シートを含むことを特徴とする請求項1または2記載の非水電解液二次電池。

【請求項9】 前記リチウムイオンを吸蔵・放出する材料は、黒鉛、コークス、炭素繊維及び球状炭素から選ばれる少なくとも1種類の黒鉛質材料もしくは炭素質材料を含むことを特徴とする請求項2記載の非水電解液二次電池。

【請求項10】 前記炭素繊維は、メソフェーズピッチ系炭素繊維であることを特徴とする請求項9記載の非水電解液二次電池。

【請求項11】 正極集電体及び前記正極集電体の片面もしくは両面に担持される正極活物質層を含む正極と、負極集電体及び前記負極集電体の片面もしくは両面に担持され、リチウムイオンを吸蔵・放出する材料を含有する負極活物質層を含む負極と、前記正極及び前記負極の間に配置されるセパレータとを備える電極群；前記電極群に含浸され、非水溶媒と、前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩とを含む非水電解液；前記電極群が収納され、樹脂層を含む厚さが0.5mm以下のシート製の外装材；を具備し、

前記正極活物質層の空隙率は前記負極活物質層の空隙率に比べて低く、前記正極活物質層の厚さは10~100 $\mu$ mであり、

前記非水溶媒は、 $\gamma$ -ブチロラクトンを非水溶媒全体の40体積%以上95体積%以下含有することを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項12】 正極集電体及び前記正極集電体の片面もしくは両面に担持される正極活物質層を含む正極と、負極集電体及び前記負極集電体の片面もしくは両面に担持され、リチウムイオンを吸蔵・放出する材料を含有する負極活物質層を含む負極と、前記正極及び前記負極の間に配置されるセパレータとを備える電極群；前記電極群に含浸され、非水溶媒と、前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩とを含む非水電解液；前記電極群が収納される厚さが0.3mm以下の外装材；を具備し、

前記正極活物質層の空隙率は前記負極活物質層の空隙率に比べて低く、前記正極活物質層の厚さは10~100 $\mu$ mであり、

前記非水溶媒は、 $\gamma$ -ブチロラクトンを非水溶媒全体の40体積%以上95体積%以下含有することを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項13】 前記正極活物質層の厚さは10~60 $\mu$ mであることを特徴とする請求項11または12記載の非水電解液二次電池。

【請求項14】 前記非水溶媒は、エチレンカーボネートを更に含むことを特徴とする請求項11または12記載の非水電解液二次電池。

【請求項15】 前記非水溶媒は、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、トリフロロプロピレン、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート及び芳香族化合物から選ばれる少なくとも1種類からなる第3溶媒を更に含むことを特徴とする請求項14記載の非水電解液二次電池。

【請求項16】 前記正極及び前記セパレータがこれらの境界の少なくとも一部に存在する接着性を有する高分子により一体化されていると共に、前記負極及び前記セパレータがこれらの境界の少なくとも一部に存在する接

着性を有する高分子により一体化されていることを特徴とする請求項11または12記載の非水電解液二次電池。

【請求項17】 前記正極、前記負極及び前記セパレータは、前記正極及び前記負極に含まれる結着剤を熱硬化させることにより一体化されていることを特徴とする請求項11または12記載の非水電解液二次電池。

【請求項18】 前記セパレータは、空気透過率が600秒/100cm<sup>3</sup>以下の多孔質シートを含むことを特徴とする請求項11または12記載の非水電解液二次電池。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解液二次電池に係わる。

##### 【0002】

【従来の技術】現在、携帯電話などの携帯機器向けの非水電解液二次電池として、リチウムイオン二次電池が商品化されている。この電池は、正極にリチウムコバルト酸化物(LiCoO<sub>2</sub>)、負極に黒鉛質材料や炭素質材料、非水電解液にリチウム塩を溶解した有機溶媒、セパレータに多孔質膜が用いられている。前記電解液の溶媒としては低粘度、低沸点の非水溶媒が用いられている。

【0003】例えば特開平4-14769号公報には、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートとγ-ブチロラクトンからなる混合溶媒を主体とし、γ-ブチロラクトンの比率が溶媒全体の10~50体積%である電解液を備えた非水電解液二次電池が記載されている。この公報では、円筒形非水電解液二次電池の低温放電特性を改善することを目的としている。

【0004】ところで、携帯機器の薄型化に伴って電池の厚さを薄くすることが要望されている。このためには、正極、負極、セパレータ及び非水電解液を収納する外装材の厚さを薄くする必要がある。しかしながら、前述した特開平4-14769号公報に記載されたγ-ブチロラクトンの含有量が10~50体積%である溶媒を含む非水電解液を備えたリチウムイオン二次電池は、初充電時に負極からガス発生が多くなったり、60℃以上の高温に貯蔵した時に正極と非水電解液が反応して非水電解液の酸化分解が生じ、ガス発生が起きる。このため、外装材の厚さを薄くすると、このガス発生により外装材が膨れ、変形するという問題点を生じる。外装材が変形すると、電池が電子機器に納まらなくなったり、あるいは電子機器の誤作動を招く恐れがある。

【0005】一方、特開平11-97062号公報には、γ-ブチロラクトンの比率が100体積%である溶媒にホウフッ化リチウム(LiBF<sub>4</sub>)を溶解させたものを非水電解液として備える非水電解液二次電池が開示されている。この公報では、リチウムコバルト複合酸化物を活物質として含む正極が非水電解液により酸化分解

されるのを抑制することを目的としている。

【0006】しかしながら、特開平11-97062号公報に開示されたγ-ブチロラクトンの比率が100体積%である溶媒にホウフッ化リチウム(LiBF<sub>4</sub>)を溶解させた非水電解液は、負極と反応して還元分解が生じやすい。その結果、負極において電流集中が生じやすくなるため、負極表面にリチウム金属が析出したり、あるいは負極界面のインピーダンスが高くなり、負極の充放電効率が低下し、充放電サイクル特性の低下を招く。

【0007】また、非水電解液二次電池においては、大電流放電特性及び充放電サイクル特性の更なる改善が要望されている。

##### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高温で貯蔵した際のガス発生を抑制することにより、外装材が膨れるのを抑え、かつ大電流放電特性及び充放電サイクル特性を向上することが可能な非水電解液二次電池を提供しようとするものである。

##### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する材料を含む負極と、前記正極及び前記負極の間に配置されるセパレータとを備える電極群；前記電極群に含浸され、非水溶媒と、前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩とを含む非水電解液；前記電極群が収納され、樹脂層を含む厚さが0.5mm以下のシートからなる外装材；を具備し、前記非水溶媒は、γ-ブチロラクトンを非水溶媒全体の50体積%より多く、95体積%以下含有する非水電解液二次電池が提供される。

【0010】本発明によれば、正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する材料を含む負極と、前記正極及び前記負極の間に配置されるセパレータとを備える電極群；前記電極群に含浸され、非水溶媒と、前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩とを含む非水電解液；前記電極群が収納される厚さが0.3mm以下の外装材；を具備し、前記非水溶媒は、γ-ブチロラクトンを非水溶媒全体の50体積%より多く、95体積%以下含有する非水電解液二次電池が提供される。

【0011】本発明によれば、正極集電体及び前記正極集電体の片面もしくは両面に担持される正極活物質層を含む正極と、負極集電体及び前記負極集電体の片面もしくは両面に担持され、リチウムイオンを吸蔵・放出する材料を含有する負極活物質層を含む負極と、前記正極及び前記負極の間に配置されるセパレータとを備える電極群；前記電極群に含浸され、非水溶媒と、前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩とを含む非水電解液；前記電極群が収納され、樹脂層を含む厚さが0.5mm以下のシートからなる外装材；を具備し、前記正極活物質層の空隙率を前記負極活物質層の空隙率に比べて低くし、前記正極活物質層の厚さは10~100μmであり、前記非

水溶媒は、 $\gamma$ -ブチロラクトンを非水溶媒全体の40体積%以上95体積%以下含有する非水電解液二次電池が提供される。

【0012】本発明によれば、正極集電体及び前記正極集電体の片面もしくは両面に担持される正極活物質層を含む正極と、負極集電体及び前記負極集電体の片面もしくは両面に担持され、リチウムイオンを吸蔵・放出する材料を含有する負極活物質層を含む負極と、前記正極及び前記負極の間に配置されるセパレータとを備える電極群；前記電極群に含浸され、非水溶媒と、前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩とを含む非水電解液；前記電極群が収納される厚さが0.3mm以下の外装材；を具備し、前記正極活物質層の空隙率を前記負極活物質層の空隙率に比べて低くし、前記正極活物質層の厚さは10～100 $\mu$ mであり、前記非水溶媒は、 $\gamma$ -ブチロラクトンを非水溶媒全体の40体積%以上95体積%以下含有する非水電解液二次電池が提供される。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明に係る第1の非水電解液二次電池は、正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する材料を含む負極と、前記正極及び前記負極の間に配置されるセパレータとを備える電極群；前記電極群に含浸され、非水溶媒と、前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩とを含む非水電解液；前記電極群が収納される外装材；を具備する。また、前記非水溶媒は、 $\gamma$ -ブチロラクトンを非水溶媒全体の50体積%より多く、95体積%以下含有する。

【0014】この二次電池は、前記正極、前記負極及び前記セパレータが一体化されていなくても良いが、以下の(a)、または(b)に説明するような条件で一体化されていることが好ましい。

【0015】(a)前記正極及び前記セパレータがこれらの境界の少なくとも一部に存在する接着性を有する高分子により一体化されていると共に、前記負極及び前記セパレータがこれらの境界の少なくとも一部に存在する接着性を有する高分子により一体化されている。特に、前記正極及び前記セパレータがこれらの内部及び境界に点在する接着性を有する高分子により一体化されていると共に、前記負極及び前記セパレータがこれらの内部及び境界に点在する接着性を有する高分子により一体化されていることが望ましい。

【0016】(b)前記正極、前記負極及び前記セパレータが、前記正極及び前記負極に含まれる結着剤を熱硬化させることにより一体化されている。

【0017】この(a)または(b)の構成にすることによって、外装材の膨れをより一層低減することができる。

【0018】また、前記二次電池は、電池容量(Ah)と1kHzの電池内部インピーダンス(m $\Omega$ )の積が10m $\Omega$ ・Ah以上、110m $\Omega$ ・Ah以下であることが

望ましい。容量とインピーダンスの積を前記範囲内にすることによって、大電流放電特性と充放電サイクル特性をより向上することができる。ここで、電池容量とは、公称容量あるいは0.2Cで放電した際の放電容量である。より好ましい範囲は、20m $\Omega$ ・Ah以上、60m $\Omega$ ・Ah以下である。

【0019】電池容量とインピーダンスの積を10m $\Omega$ ・Ah以上、110m $\Omega$ ・Ah以下にするのは、例えば、後述する(I)の製造方法か、あるいは後述する

(II)の製造方法により可能である。但し、(I)において、接着性高分子の添加量、接着性高分子の分布及び初充電条件を、電池容量とインピーダンスの積が10m $\Omega$ ・Ah以上、110m $\Omega$ ・Ah以下になるように設定する。また、(II)においては、電極群を成形する際の温度とプレス圧、及び初充電条件を、電池容量とインピーダンスの積が10m $\Omega$ ・Ah以上、110m $\Omega$ ・Ah以下になるように設定する。

【0020】以下、前述した(a)を満足する電極群を備える非水電解液二次電池について説明する。

【0021】1)正極

この正極は、活物質を含む正極層が集電体の片面もしくは両面に担持された構造を有する。

【0022】前記正極層は、正極活物質及び導電剤を含む。また、前記正極層は、接着性を有する高分子とは別に、正極活物質同士を結着する結着剤を含んでいる。

【0023】前記正極活物質としては、種々の酸化物、例えば二酸化マンガ、リチウムマンガ複合酸化物、リチウム含有ニッケル酸化物、リチウム含有コバルト酸化物、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物、リチウム含有鉄酸化物、リチウムを含むバナジウム酸化物や、二硫化チタン、二硫化モリブデンなどのカルコゲン化合物などを挙げることができる。中でも、リチウム含有コバルト酸化物(例えば、LiCoO<sub>2</sub>)、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物(例えば、LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>)、リチウムマンガ複合酸化物(例えば、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiMnO<sub>2</sub>)を用いると、高電圧が得られるために好ましい。

【0024】前記導電剤としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等を挙げることができる。

【0025】前記結着剤は、活物質を集電体に保持させ、かつ活物質同士をつなぐ機能を有する。前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、エチレンプロピレンジエン共重合体(EPDM)、スチレンブタジエンゴム(SBR)等を用いることができる。

【0026】前記正極活物質、導電剤および結着剤の配合割合は、正極活物質80～95重量%、導電剤3～20重量%、結着剤2～7重量%の範囲にすることが好ましい。

【0027】前記集電体としては、多孔質構造の導電性基板か、あるいは無孔の導電性基板を用いることができる。これら導電性基板は、例えば、アルミニウム、ステンレス、またはニッケルから形成することができる。

【0028】中でも、直径3mm以下の孔が $10\text{ cm}^2$ 当り1個以上の割合で存在する二次元的な多孔質構造を有する導電性基板を用いることが好ましい。すなわち、導電性基板に開口された孔の直径が3mmよりも大きくなると、十分な正極強度が得られなくなる恐れがある。一方、直径3mm以下の孔の存在割合が前記範囲よりも少なくなると、電極群に非水電解液を均一に浸透させることが困難になるため、十分な充放電サイクル特性が得られなくなる恐れがある。孔の直径は、0.1~1mmの範囲にすることがより好ましい。また、孔の存在割合は、 $10\text{ cm}^2$ 当り10~20個の範囲にすることがより好ましい。

【0029】前述した直径3mm以下の孔が $10\text{ cm}^2$ 当り1個以上の割合で存在する二次元的な多孔質構造を有する導電性基板は、厚さを15~100 $\mu\text{m}$ の範囲にすることが好ましい。厚さを15 $\mu\text{m}$ 未満にすると、十分な正極強度が得られなくなる恐れがある。一方、厚さが100 $\mu\text{m}$ を越えると、電池重量および電極群の厚さが増加し、薄型二次電池の重量エネルギー密度や、体積エネルギー密度を十分に高くすることが困難になる恐れがある。厚さのより好ましい範囲は、30~80 $\mu\text{m}$ である。

#### 【0030】2) 負極

前記負極は、負極層が集電体の片面もしくは両面に担持された構造を有する。

【0031】前記負極層は、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物を含む。また、前記負極層は、接着性を有する高分子とは別に、負極材料を結着する結着剤を含んでいる。

【0032】前記炭素質物としては、黒鉛、コークス、炭素繊維、球状炭素などの黒鉛質材料もしくは炭素質材料、熱硬化性樹脂、等方性ピッチ、メソフェーズピッチ、メソフェーズピッチ系炭素繊維、メソフェーズ小球体など（特に、メソフェーズピッチ系炭素繊維が容量や充放電サイクル特性が高くなり好ましい）に500~3000℃で熱処理を施すことにより得られる黒鉛質材料または炭素質材料等を挙げることができる。中でも、前記熱処理の温度を2000℃以上にすることにより得られ、(002)面の面間隔 $d_{002}$ が0.340nm以下である黒鉛結晶を有する黒鉛質材料を用いるのが好ましい。このような黒鉛質材料を炭素質物として含む負極を備えた非水電解液二次電池は、電池容量および大電流放電特性を大幅に向上することができる。前記面間隔 $d_{002}$ は、0.336nm以下であることが更に好ましい。

【0033】前記結着剤としては、例えばポリテトラフ

ルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPDM)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)等を用いることができる。

【0034】前記炭素質物及び前記結着剤の配合割合は、炭素質物90~98重量%、結着剤2~20重量%の範囲であることが好ましい。

【0035】前記集電体としては、多孔質構造の導電性基板か、あるいは無孔の導電性基板を用いることができる。これら導電性基板は、例えば、銅、ステンレス、またはニッケルから形成することができる。

【0036】中でも、直径3mm以下の孔が $10\text{ cm}^2$ 当り1個以上の割合で存在する二次元的な多孔質構造を有する導電性基板を用いることが好ましい。すなわち、導電性基板の孔の直径が3mmよりも大きくなると、十分な負極強度が得られなくなる恐れがある。一方、直径3mm以下の孔の存在割合が前記範囲よりも少なくなると、電極群に非水電解液を均一に浸透させることが困難になるため、十分な充放電サイクル特性が得られなくなる恐れがある。孔の直径は、0.1~1mmの範囲にすることがより好ましい。また、孔の存在割合は、 $10\text{ cm}^2$ 当り10~20個の範囲にすることがより好ましい。

【0037】前述した直径3mm以下の孔が $10\text{ cm}^2$ 当り1個以上の割合で存在する二次元的な多孔質構造を有する導電性基板は、厚さを10~50 $\mu\text{m}$ の範囲にすることが好ましい。厚さを10 $\mu\text{m}$ 未満にすると、十分な負極強度が得られなくなる恐れがある。一方、厚さが50 $\mu\text{m}$ を越えると、電池重量および電極群の厚さが増加し、薄型二次電池の重量エネルギー密度や、体積エネルギー密度を十分に高くすることが困難になる恐れがある。

【0038】前記負極層は、前述したリチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物を含むものの他に、アルミニウム、マグネシウム、スズ、けい素等の金属か、金属酸化物か、金属硫化物か、もしくは金属窒化物から選ばれる金属化合物や、リチウム合金を含むものであってもよい。

【0039】前記金属酸化物としては、例えば、スズ酸化物、ケイ素酸化物、リチウムチタン酸化物、ニオブ酸化物、タングステン酸化物等を挙げることができる。

【0040】前記金属硫化物としては、例えば、スズ硫化物、チタン硫化物等を挙げることができる。

【0041】前記金属窒化物としては、例えば、リチウムコバルト窒化物、リチウム鉄窒化物、リチウムマンガン窒化物等を挙げることができる。

【0042】前記リチウム合金としては、例えば、リチウムアルミニウム合金、リチウムスズ合金、リチウム鉛合金、リチウムケイ素合金等を挙げることができる。



## 【0043】3) セパレータ

このセパレータは、多孔質シートから形成される。

【0044】前記多孔質シートとしては、例えば、多孔質フィルム、もしくは不織布を用いることができる。前記多孔質シートは、例えば、ポリオレフィン及びセルロースから選ばれる少なくとも1種類の材料からなることが好ましい。前記ポリオレフィンとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンを挙げることができる。中でも、ポリエチレンか、あるいはポリプロピレン、または両者からなる多孔質フィルムは、二次電池の安全性を向上できるため、好ましい。

【0045】前記多孔質シートの厚さは、 $30\mu\text{m}$ 以下にすることが好ましい。厚さが $30\mu\text{m}$ を越えると、正負極間の距離が大きくなって内部抵抗が大きくなる恐れがある。また、厚さの下限値は、 $5\mu\text{m}$ にすることが好ましい。厚さを $5\mu\text{m}$ 未満にすると、セパレータの強度が著しく低下して内部ショートが生じやすくなる恐れがある。厚さの上限値は、 $25\mu\text{m}$ にすることがより好ましく、また、下限値は $10\mu\text{m}$ にすることがより好ましい。

【0046】前記多孔質シートは、 $120^\circ\text{C}$ 、1時間での熱収縮率が20%以下であることが好ましい。前記熱収縮率が20%を越えると、正負極およびセパレータの接着強度を十分なものにすることが困難になる恐れがある。前記熱収縮率は、15%以下にすることがより好ましい。

【0047】前記多孔質シートは、多孔度が30~60%の範囲であることが好ましい。これは次のような理由によるものである。多孔度を30%未満にすると、セパレータにおいて高い電解液保持性を得ることが困難になる恐れがある。一方、多孔度が60%を越えると、十分なセパレータ強度を得られなくなる恐れがある。多孔度のより好ましい範囲は、35~50%である。

【0048】前記多孔質シートは、空気透過率が600秒/ $100\text{cm}^3$ 以下であることが好ましい。空気透過率は、 $100\text{cm}^3$ の空気が多孔質シートを透過するのに要した時間(秒)を意味する。空気透過率が600秒/ $100\text{cm}^3$ を越えると、セパレータにおいて高いリチウムイオン移動度を得ることが困難になる恐れがある。また、空気透過率の下限値は、100秒/ $100\text{cm}^3$ にすることが好ましい。空気透過率を100秒/ $100\text{cm}^3$ 未満にすると、十分なセパレータ強度を得られなくなる恐れがあるからである。空気透過率の上限値は500秒/ $100\text{cm}^3$ にすることがより好ましく、更に好ましい上限値は400秒/ $100\text{cm}^3$ である。また、下限値は150秒/ $100\text{cm}^3$ にすることがより好ましい。

## 【0049】4) 非水電解液

前記非水電解液は、 $\gamma$ -ブチロラクトン(BL)を主体とする混合非水溶媒にリチウム塩を溶解したもので、B

Lの組成比率は混合非水溶媒全体の50体積%より多く、95体積%以下である。比率が50体積%以下であると、高温時にガスが発生し易くなる。また、混合非水溶媒がBL及び環状カーボネートを含むものである場合、環状カーボネートの比率が相対的に高くなるため、溶媒粘度が高くなり、非水電解液の導電率が低下する。その結果、充放電サイクル特性、大電流放電特性及び $-20^\circ\text{C}$ 付近の低温環境下での放電特性が低下する。一方、比率が95体積%を越えると、負極とBLとの反応が生じるため、充放電サイクル特性が低下する。すなわち、負極(例えば、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質物を含むもの)とBLとが反応して非水電解液の還元分解が生じると、負極の表面に充放電反応を阻害する被膜が形成される。その結果、負極において電流集中が生じやすくなるため、負極表面にリチウム金属が析出したり、あるいは負極界面のインピーダンスが高くなり、負極の充放電効率が低下し、充放電サイクル特性の低下を招く。より好ましい範囲は、60体積%以上、95体積%以下である。この範囲にすることによって、高温貯蔵時のガス発生を抑制する効果をより高くすることができると共に、 $-20^\circ\text{C}$ 付近の低温環境下での放電容量をより向上することができる。更に好ましい範囲は65体積%以上、90体積%以下である。

【0050】BLと混合される溶媒としては、環状カーボネートが負極の充放電効率を高める点で望ましい。

【0051】前記環状カーボネートとしては、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ビニレンカーボネート(VC)、トリフロロプロピレンカーボネート(TFPC)等が望ましい。特に、BLと混合される溶媒としてECを用いると、充放電サイクル特性と大電流放電特性を大幅に向上することができる。また、BLと混合する他の溶媒としては、PC、VC、TFPC、ジエチルカーボネート(DEC)、メチルエチルカーボネート(MEC)及び芳香族化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種からなる第3溶媒とECとの混合溶媒であると、充放電サイクル特性を高める点で望ましい。

【0052】さらに溶媒粘度を低下させる観点から低粘度溶媒を20体積%以下含んでもよい。低粘度溶媒としては例えば鎖状カーボネート、鎖状エーテル、環状エーテル等が挙げられる。

【0053】本発明に係る非水溶媒のより好ましい組成は、BLとEC、BLとPC、BLとECとDEC、BLとECとMEC、BLとECとMECとVC、BLとECとVC、BLとPCとVC、あるいはBLとECとPCとVCである。このとき、ECの体積比率は5~40体積%とすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。ECの比率を5体積%未満にすると、負極表面を保護膜で緻密に覆うことが困難になる恐れがあるため、負極とBLとの反応が生じ、充放電サイ



クル特性を十分に改善することが困難になる可能性がある。一方、ECの比率が40体積%を超えると、非水電解液の粘度が高くなってイオン伝導度が低下する恐れがあるため、充放電サイクル特性、大電流放電特性及び低温放電特性を十分に改善することが困難になる可能性がある。ECの比率の更に好ましい範囲は、10~35体積%である。また、DEC、MEC、PC及びVCから選ばれる少なくとも1種類からなる溶媒は、負極の表面に緻密な保護膜を形成し、負極の界面インピーダンスを低下させる作用をなす。この溶媒の添加量は、特に限定されるものではなく、この作用が生じるような量に設定される。但し、非水溶媒におけるDEC、MEC、PC及びVCから選ばれる少なくとも1種類の溶媒の比率が10体積%を超えると、高温環境下で非水電解液が酸化分解するのを十分に抑制することが困難になるか、あるいは非水電解液の粘度が高くなってイオン導電率が低下する恐れがある。このため、非水溶媒におけるDEC、MEC、PC及びVCから選ばれる少なくとも1種類の溶媒の体積比率は、10体積%以下とすることが望ましい。更に好ましい体積比率は、2体積%以下である。また、体積比率の下限値は、0.001体積%にすることが好ましく、更に好ましい下限値は0.05体積%である。

【0054】特に、50体積%より多く、95体積%以下のBL、EC及びVCを含む非水溶媒が好ましい。この非水溶媒を含む非水電解液と、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質物を含む負極とを備えた非水電解液二次電池は、負極の界面のインピーダンスを大幅に低下させることができると共に、負極に金属リチウムが析出するのを抑制することができるため、負極の充放電効率を向上することができる。その結果、優れた大電流放電特性と、長寿命を実現しつつ、高温貯蔵時のガス発生を抑制して外装材の変形を抑えることができる。このように負極特性が改善されるのは、以下に説明するような作用によるものと推測される。前記二次電池においては、前記負極の表面にECによる保護皮膜が形成されるに加えて、VCによる薄くて、緻密な被膜が形成される。その結果、BLと負極との反応が更に抑えられるため、インピーダンスの低下及び金属リチウムの析出防止が達成されるものと考えられる。

【0055】また、非水溶媒としては、前述した組成を有するものの代わりに、50体積%より多く、95体積%以下のBL、EC及び芳香族化合物を含むものを用いても良い。前記芳香族化合物としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、ビフェニル及びテルフェニルから選ばれる少なくとも1種類を挙げることができる。ECは、負極（例えば、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質物を含むもの）の表面に付着して保護膜を形成し、負極とBLとの反応を抑制することができる。このとき、ECの体積比率は、前述したのと同様な理由によ

り5~40体積%とすることが好ましい。また、ECの比率の更に好ましい範囲は、10~35体積%である。一方、前記芳香族化合物のベンゼン環は、負極（例えば、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質物を含むもの）の表面に吸着しやすいため、負極とBLとの反応を抑制することができる。従って、50体積%より多く、95体積%以下のBL、EC及び芳香族化合物を含む非水溶媒を含有する非水電解液は、負極とBLとの反応を十分に抑えることができるため、二次電池の充放電サイクル特性を向上することができる。このような非水溶媒は、さらに、DEC、MEC、PC、TFPC及びVCから選ばれる少なくとも1種類からなる溶媒を含むことが好ましい。DEC、MEC、PC、TFPC及びVCから選ばれる少なくとも1種類からなる溶媒を添加することによって、負極とBLとの反応を更に抑制することができるため、充放電サイクル特性をさらに向上することができる。中でも、VCが好ましい。芳香族化合物、DEC、MEC、PC、TFPC及びVCから選ばれる少なくとも1種類からなる第3溶媒の添加量は、特に限定されるものではなく、この作用が生じるような量に設定される。但し、非水溶媒における前記第3溶媒の比率が10体積%を超えると、高温環境下で非水電解液が酸化分解するのを十分に抑制することが困難になるか、あるいは非水電解液の粘度が高くなってイオン導電率が低下する恐れがある。このため、非水溶媒における前記第3溶媒の体積比率は、10体積%以下とすることが望ましい。更に好ましい体積比率は、2体積%以下である。また、体積比率の下限値は、0.001体積%にすることが好ましく、更に好ましい下限値は0.05体積%である。

【0056】前記非水電解液に含まれる電解質としては、例えば過塩素酸リチウム ( $\text{LiClO}_4$ )、六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ )、ホウフッ化リチウム ( $\text{LiBF}_4$ )、六フッ化砒素リチウム ( $\text{LiAsF}_6$ )、トリフルオロメタスルホン酸リチウム ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム [ $(\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2)_2$ ] などのリチウム塩（電解質）が挙げられる。中でも  $\text{LiPF}_6$  かあるいは  $\text{LiBF}_4$  を用いるのが好ましい。

【0057】前記電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、0.5~2.0モル/lとすることが望ましい。

【0058】前記非水電解液の量は、電池単位容量100mAh当たり0.2~0.6gにすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。非水電解量を0.2g/100mAh未満にすると、正極と負極のイオン伝導度を十分に保つことができなくなる恐れがある。一方、非水電解液量が0.6g/100mAhを超えると、電解液量が多量になってフィルム製外装材による封止が困難になる恐れがある。非水電解液量のより好ましい範囲は、0.4~0.55g/100mAhで

ある。

【0059】5) 接着性を有する高分子

前記接着性を有する高分子は、非水電解液を保持した状態で高い接着性を維持できるものであることが望ましい。さらに、かかる高分子は、リチウムイオン伝導性が高いとなお好ましい。具体的には、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリアクリレート(PMMA)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリ塩化ビニル(PVC)、またはポリエチレンオキサ이드(PEO)等を挙げることができる。特に、ポリフッ化ビニリデンが好ましい。ポリフッ化ビニリデンは、非水電解液を保持することができ、非水電解液を含むと一部ゲル化を生じるため、イオン伝導度をより向上することができる。

【0060】前記接着性を有する高分子は、正極、負極、セパレータの空隙内において微細な孔を有する多孔質構造をとることが好ましい。多孔質構造を有する接着性を有する高分子は、非水電解液を保持することができる。

【0061】前記電池に含まれる接着性を有する高分子の総量は、電池容量100mAh当たり0.1~6mgにすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。接着性を有する高分子の総量を電池容量100mAh当たり0.1mg未満にすると、正極、セパレータ及び負極の密着性を十分に向上させることが困難になる恐れがある。一方、前記総量が電池容量100mAh当たり6mgを越えると、二次電池のリチウムイオン伝導度の低下や、内部抵抗の上昇を招く恐れがあり、放電容量、大電流放電特性及び充放電サイクル特性を改善することが困難になる恐れがある。接着性を有する高分子の総量のより好ましい範囲は、電池容量100mAh当たり0.2~1mgである。

【0062】6) 外装材

この外装材には、樹脂層を含む厚さが0.5mm以下のシート製の第1の外装材か、厚さが0.3mm以下の第2の外装材が用いられる。この第1及び第2の外装材は、軽量であるために電池重量当たりのエネルギー密度を高くすることができるものの、可撓性(flexibility)を有するために電極群または非水電解液から発生するガスにより変形しやすい。

【0063】第1の外装材に含まれる樹脂層は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等から形成することができる。具体的には、前記第1の外装材は、金属層と、前記金属層の両面に配置された保護層とが一体化されたシートからなる。前記金属層は、水分を遮断する役割をなす。前記金属層は、例えば、アルミニウム、ステンレス、鉄、銅、ニッケル等を挙げることができる。中でも、軽量で、水分を遮断する機能が高いアルミニウムが好ましい。前記金属層は、1種類の金属から形成しても良いが、2種類以上の金属層を一体化させたものから形成しても良い。前記2つの保護層のうち、外部と接す

る保護層は前記金属層の損傷を防止する役割をなす。この外部保護層は、1種類の樹脂層、もしくは2種類以上の樹脂層から形成される。一方、内部保護層は、前記金属層が非水電解液により腐食されるのを防止する役割を担う。この内部保護層は、1種類の樹脂層、もしくは2種類以上の樹脂層から形成される。また、かかる内部保護層の表面に熱融着性樹脂を配することができる。

【0064】前記第1の外装材の厚さが0.5mmを超えると、電池の重量当たりの容量が低下する。第1の外装材の厚さは0.3mm以下にすることが好ましく、更に好ましくは0.25mm以下で、最も好ましくは0.15mm以下である。また、厚さが0.05mmより薄いと、変形や破損し易くなる。このため、厚さの下限値は0.05mmにすることが好ましい。更に好ましい下限値は0.08mmで、最も好ましい範囲は0.1mmである。

【0065】前記第2の外装材には、例えば、金属缶、または水分を遮断する機能を有するフィルムを用いることができる。前記金属缶は、例えば、鉄、ステンレス、アルミニウムから形成することができる。一方、前記フィルムとしては、例えば、金属層と、前記金属層の少なくとも一部に形成された可撓性を有する合成樹脂層とを含むラミネートフィルムを挙げることができる。前記金属層は、例えば、アルミニウム、ステンレス、鉄、銅、ニッケル等を挙げることができる。中でも、軽量で、水分を遮断する機能が高いアルミニウムが好ましい。また、前記合成樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等を挙げることができる。

【0066】前記第2の外装材の厚さが0.3mmより厚いと、薄型化の効果が小さい、つまり重量エネルギー密度を十分に高くすることが困難になる。前記第2の外装材の厚さは、0.25mm以下にすることが好ましく、更に好ましい範囲は0.15mm以下である。また、厚さが0.05mmより薄いと、変形や破損し易くなる。このため、厚さの下限値は0.05mmにすることが好ましい。更に好ましい下限値は0.08mmで、最も好ましい範囲は0.1mmである。特に、前記第2の外装材の厚さは、0.05~0.3mmの範囲内であることが好ましい。さらに好ましい範囲は0.08~0.15mmである。

【0067】外装材の厚さは、以下に説明する方法で測定される。すなわち、外装材の封止部を除く領域において、互いに1cm以上離れて存在する3点を任意に選択し、各点の厚さを測定し、平均値を算出し、この値を外装材の厚さとする。なお、前記外装材の表面に異物(例えば、樹脂)が付着している場合、この異物を除去してから厚さの測定を行う。例えば、前記外装材の表面にPVdFが付着している場合、前記外装材の表面をジメチルホルムアミド溶液で拭き取ることによりPVdFを除去した後、厚さの測定を行う。

【0068】前記フィルム製外装材を用いる場合、前記電極群がその表面の少なくとも一部に形成された接着層により前記外装材の内面に接着されていることが望ましい。このような構成にすると、前記電極群の表面に前記外装材を固定することができるため、電解液が電極群と外装材の間に浸透するのを抑えることができる。

【0069】この非水電解液二次電池の一例である薄型リチウムイオン二次電池を図1及び図2を参照して詳細に説明する。

【0070】図1は、本発明に係わる第1の非水電解液二次電池の一例である薄型リチウムイオン二次電池を示す断面図、図2は図1のA部を示す拡大断面図、図3は図1の二次電池における正極層、セパレータ及び負極層の境界付近を示す模式図である。

【0071】図1に示すように、例えばフィルムからなる外装材1は、電極群2を包囲している。前記電極群2は、正極、セパレータおよび負極からなる積層物が扁平形状に捲回された構造を有する。前記積層物は、図2に示すように、(図の下側から)セパレータ3、正極層4と正極集電体5と正極層4を備えた正極12、セパレータ3、負極層6と負極集電体7と負極層6を備えた負極13、セパレータ3、正極層4と正極集電体5と正極層4を備えた正極12、セパレータ3、負極層6と負極集電体7を備えた負極13がこの順番に積層されたものからなる。前記電極群2は、最外層に前記負極集電体7が位置している。前記電極群2の表面は、接着部8が存在している。前記外装材1の内面は、前記接着部8に接着されている。図3に示すように、正極層4、セパレータ3及び負極層6の空隙には、接着性を有する高分子9がそれぞれ保持されている。正極12及びセパレータ3は、正極層4及びセパレータ3の内部及びこれらの境界に点在する接着性を有する高分子9により接着されている。一方、負極13及びセパレータ3は、負極層6及びセパレータ3の内部及びこれらの境界に点在する接着性を有する高分子9により接着されている。非水電解液は、前記外装材1内の前記電極群2に含浸されている。帯状の正極リード10は、一端が前記電極群2の前記正極集電体5に接続され、かつ他端が前記外装材1から延出されている。一方、帯状の負極リード11は、一端が前記電極群2の前記負極集電体7に接続され、かつ他端が前記外装材1から延出されている。

【0072】なお、前述した図1においては、電極群2の表面全体に接着部8を形成したが、電極群2の一部に接着部8を形成しても良い。電極群2の一部に接着部8を形成する場合、少なくとも電極群の最外周に相当する面に形成することが好ましい。また、接着部8はなくても良い。

【0073】この前述した(a)の条件を満足する電極群を備える非水電解液二次電池は、例えば、以下に説明する(1)方法で製造される。ただし、本発明に係る非

水電解液二次電池の製造方法は本発明の範囲にあるものであれば以下の形態に限定されるものではない。

#### 【0074】<製造方法(1)>

(第1工程) 正極及び負極の間にセパレータとして多孔質シートを介在させて電極群を作製する。

【0075】前記電極群は、正極と負極をその間に接着性を有する高分子未保持のセパレータを介して渦巻き状に捲回するか、もしくは渦巻き状に捲回した後、径方向に圧縮するか、あるいは正極と負極をその間に接着性を有する高分子未保持のセパレータを介して複数回折り曲げることにより作製されることが望ましい。このような方法で作製すると、後述する第2工程において、正極、負極及びセパレータに接着性を有する高分子の溶液を浸透させつつ、正極とセパレータの境界及び負極とセパレータの境界全体に前記溶液が浸透するのを防止することができる。その結果、正極、負極及びセパレータに接着性を有する高分子を点在させることが可能になると共に、正極とセパレータの境界及び負極とセパレータの境界に接着性を有する高分子を点在させることができる。

【0076】前記正極は、例えば、正極活物質に導電剤および結着剤を適当な溶媒に懸濁し、この懸濁物を集電体に塗布、乾燥して薄板状にすることにより作製される。前記正極活物質、導電剤、結着剤及び集電体としては、前述した(1)正極の欄で説明したのと同様なものを挙げることができる。

【0077】前記負極は、例えば、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物と結着剤とを溶媒の存在下で混練し、得られた懸濁物を集電体に塗布し、乾燥した後、所望の圧力で1回プレスもしくは2～5回多段階プレスすることにより作製される。

【0078】前記炭素質物、結着剤及び集電体としては、前述した(2)負極の欄で説明したのと同様なものを挙げることができる。

【0079】前記セパレータの多孔質シートとしては、前述した(3)セパレータの欄で説明したのと同様なものを用いることができる。

【0080】(第2工程) 袋状に加工された外装材内に前記電極群を積層面が開口部から見えるように収納する。溶媒に接着性を有する高分子を溶解させることにより得られた溶液を開口部から前記外装材内の電極群に注入し、前記溶液を前記電極群に含浸させる。

【0081】前記外装材としては、前述した(6)外装材の欄で説明したのと同様なものを挙げることができる。

【0082】前記接着性を有する高分子としては、前述した(5)の接着性を有する高分子の欄で説明したのと同様なものを挙げることができる。特に、PVdFが好ましい。

【0083】前記溶媒には、沸点が200℃以下の有機溶媒を用いることが望ましい。かかる有機溶媒としては、例えば、ジメチルフォルムアミド(沸点153℃)を挙

げることができる。有機溶媒の沸点が200℃を越えると、後述する真空乾燥の温度を100℃以下にした際、乾燥時間が長く掛かる恐れがある。また、有機溶媒の沸点の下限値は、50℃にすることが好ましい。有機溶媒の沸点を50℃未満にすると、前記溶液を電極群に注入している間に前記有機溶媒が蒸発してしまう恐れがある。沸点の上限値は、180℃にすることがさらに好ましく、また、沸点の下限値は100℃にすることがさらに好ましい。

【0084】前記溶液中の接着性を有する高分子の濃度は、0.05～2.5重量%の範囲にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。前記濃度を0.05重量%未満にすると、正負極及びセパレータを十分な強度で接着することが困難になる恐れがある。一方、前記濃度が2.5重量%を越えると、非水電解液を保持できるだけの十分な多孔度を得ることが困難になって電極の界面インピーダンスが著しく大きくなる恐れがある。界面インピーダンスが増大すると、容量及び大電流放電特性が大幅に低下する。濃度のより好ましい範囲は、0.1～1.5重量%である。

【0085】前記溶液の注入量は、前記溶液の接着性を有する高分子の濃度が0.05～2.5重量%である場合、電池容量100mAh当たり0.1～2mlの範囲にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。前記注入量を0.1ml未満にすると、正極、負極及びセパレータの密着性を十分に高めることが困難になる恐れがある。一方、前記注入量が2mlを越えると、二次電池のリチウムイオン伝導度の低下や、内部抵抗の上昇を招く恐れがあり、放電容量、大電流放電特性及び充放電サイクル特性を改善することが困難になる恐れがある。前記注入量のより好ましい範囲は、電池容量100mAh当たり0.15～1mlである。

【0086】(第3工程)前記電極群に真空乾燥を施すことにより前記溶液中の溶媒を蒸発させ、前記正極、負極及びセパレータの空隙内に接着性を有する高分子を存在せしめる。この工程により、前記正極と前記セパレータがこれらの内部及び境界に点在する接着性を有する高分子により接着されると共に、前記負極と前記セパレータがこれらの内部及び境界に点在する接着性を有する高分子により接着される。また、この真空乾燥により前記電極群中に含まれる水分の除去を同時に行うことができる。

【0087】なお、前記電極群は、微量の溶媒を含むことを許容する。

【0088】前記真空乾燥は、100℃以下で行うことが好ましい。これは次のような理由によるものである。真空乾燥の温度が100℃を越えると、前記セパレータが大幅に熱収縮する恐れがある。熱収縮が大きくなると、セパレータが反るため、正極、負極及びセパレータを強固に接着することが困難になる。また、前述した熱

収縮は、ポリエチレンまたはポリプロピレンを含む多孔質フィルムをセパレータとして用いる場合に顕著に生じやすい。真空乾燥の温度が低くなるほどセパレータの熱収縮を抑制できるものの、真空乾燥の温度を40℃未満にすると、十分に溶媒を蒸発させることが困難になる恐れがある。このため、真空乾燥温度は、40～100℃にすることがより好ましい。

【0089】(第4工程)前記外装材内の電極群に非水電解液を注入した後、前記外装材の開口部を封止することにより薄型非水電解液二次電池を組み立てる。

【0090】前記非水電解液としては、前述した(4)非水電解液の欄で説明したものと同様なものを用いることができる。

【0091】前述した製造方法においては、接着性を有する高分子が溶解された溶液の注入を外装材に電極群を収納してから行ったが、外装材に収納せずに注入を行っても良い。この場合、まず、正極と負極の間にセパレータを介させて電極群を作製する。前記電極群に前記溶液を含浸させた後、前記電極群に真空乾燥を施すことにより前記溶液の溶媒を蒸発させ、前記正極、負極及びセパレータの空隙内に接着性を有する高分子を存在せしめる。このような電極群を外装材に収納した後、非水電解液を注入し、封口等を行うことにより薄型の非水電解液二次電池を製造することができる。外装材への収納前に電極群外周に接着剤を塗布してもよい。それにより外装材に電極群を接着することができる。また、この場合、外装材としてフィルムの代わりに金属缶を用いることができる。

【0092】(第5工程)上記の如くに組み立てた二次電池に30℃～80℃の温度条件下で、0.05C以上、0.5C以下の充電レートで初充電を施す。この条件での充電は1サイクルのみでも良いし、2サイクル以上行ってもよい。また、初充電前に30℃～80℃の温度条件下に1時間～20時間程度保管してもよい。

【0093】ここで、1C充電レートとは公称容量(Ah)を1時間で充電するために必要な電流値である。

【0094】前記初充電の温度を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。初充電温度が30℃未満であると、非水電解液の粘度が高いままであるために非水電解液を正極、負極及びセパレータに均一に含浸させることが困難になり、内部インピーダンスが増加し、また活物質の利用率が低下する。一方、初充電温度が80℃を越えると、正極及び負極に含まれる結着剤が劣化する。

【0095】初充電の充電レートを0.05～0.5Cの範囲にすることによって、充電による正極と負極の膨張を適度に遅くすることができるため、正極及び負極に非水電解液を均一に浸透させることができる。

【0096】このような工程を具備することによって、電極やセパレータの空隙に非水電解液を均一に含浸させ

ることができるため、非水電解液二次電池の1kHzの内部インピーダンスを小さくすることができ、電池容量と1kHzの内部インピーダンスの積を $10\text{m}\Omega \cdot \text{Ah}$ 以上 $110\text{m}\Omega \cdot \text{Ah}$ 以下の範囲にすることができる。その結果、活物質の利用率を増大させることができるため、実質的な電池の容量を大きくすることができる。また、電池の充放電サイクル特性及び大電流放電特性を向上させることができる。

【0097】次いで、前述した(b)を満足する電極群と、前述した50体積%より多く、95体積%以下のγ-ブチロラクトンを含む非水溶媒を含有した非水電解液を備える非水電解液二次電池について説明する。

【0098】この二次電池においては、前記正極、前記負極及び前記セパレータが、前記正極及び前記負極に含まれる結着剤を熱硬化させることにより一体化されている。

【0099】前記セパレータとしては、前述した(3)セパレータの欄で説明したのと同様なものが用いられる。また、前記電極群を収納する外装材としては、前述した(6)外装材の欄で説明したのと同様なものが用いられる。

【0100】前記正極は、活物質、結着剤及び導電剤を含む正極層が集電体の片面もしくは両面に担持された構造を有する。前記活物質、結着剤、導電剤及び集電体としては、前述した(1)正極の欄で説明したのと同様なものが用いられる。

【0101】前記負極は、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物及び結着剤を含む負極層が集電体の片面もしくは両面に担持された構造を有する。前記炭素質物、結着剤及び集電体としては、前述した(2)負極の欄で説明したのと同様なものが用いられる。

【0102】前記負極層は、前述したリチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物を含むものの他に、アルミニウム、マグネシウム、スズ、けい素等の金属か、金属酸化物か、金属硫化物か、もしくは金属窒化物から選ばれる金属化合物や、リチウム合金を含むものであってもよい。前記金属酸化物、前記金属硫化物、前記金属窒化物及び前記リチウム合金としては、前述した(2)負極の欄で説明したのと同様なものが用いられる。

【0103】この二次電池は、例えば、以下に説明する方法(II)で製造される。

【0104】<製造方法(II)>

(第1工程)以下の(a)～(c)に説明する方法により電極群を作製する。

【0105】(a)正極及び負極をその間にセパレータを介在させて渦巻き状に捲回する。

【0106】(b)正極及び負極をその間にセパレータを介在させて渦巻き状に捲回した後、径方向に圧縮する。

【0107】(c)正極及び負極をその間にセパレータ

を介在させて2回以上折り曲げる。

【0108】(第2工程)袋状のフィルム製外装材内に前記電極群を収納する。

【0109】(第3工程)前記電極群を $40\sim 120^\circ\text{C}$ に加熱しながら成形する。

【0110】前記成形は、前記電極群が前記(a)の方法で作製される場合には径方向に、前記電極群が前記(b)または(c)の方法で作製される場合には積層方向に圧縮されるように行う。

【0111】前記成形は、例えば、プレス成形、あるいは成型型への詰め込み等により行うことができる。

【0112】電極群の成形を行う際に前記電極群の加熱を行う理由を説明する。前記電極群には接着性を有する高分子が含まれていない。このため、この電極群に常温で成形を行うと、成形後にスプリングバックが生じる、つまり正極とセパレータ、及び負極とセパレータの間に隙間が生じる。その結果、正極とセパレータの接触面積及び負極とセパレータの接触面積が低下するため、内部インピーダンスが大きくなる。前記電極群に $40^\circ\text{C}$ 以上で成形を行うことによって、正極及び負極に含まれる結着剤を熱硬化させることができるため、電極群の硬度を高めることができる。その結果、成形後のスプリングバックを抑制することができるため、正極とセパレータの接触面積及び負極とセパレータの接触面積を向上することができ、その接触面積を充放電サイクルを繰り返しても維持することができる。一方、前記電極群の温度が $120^\circ\text{C}$ を超えると、セパレータが大幅に熱収縮する恐れがある。より好ましい温度は、 $60\sim 100^\circ\text{C}$ である。

【0113】前述した特定温度に加熱しながらの成形は、例えば、常圧下、もしくは減圧下、あるいは真空中で行うことができる。減圧下、あるいは真空中で行うと、電極群からの水分除去効率が向上されるため、望ましい。

【0114】前記成形をプレス成形により行う場合、プレス圧は、 $0.01\sim 20\text{kg}/\text{cm}^2$ の範囲にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。プレス圧を $0.01\text{kg}/\text{cm}^2$ より低くすると、成形後のスプリングバックを抑制することが困難になる恐れがある。一方、プレス圧が $20\text{kg}/\text{cm}^2$ より高いと、電極群中の空隙率が低下する恐れがあるため、電極群の非水電解液保持量が不足する恐れがある。

【0115】(第4工程)前記外装材内の電極群に非水電解液を注入した後、前記外装材の開口部を封止することにより前述した非水電解液二次電池を組み立てる。

【0116】前述した製造方法においては、外装材に電極群を収納してから電極群を特定温度に加熱しつつ成形したが、外装材に収納する前に前述した加熱成形を行っても良い。この場合、まず、前述した第1の工程により電極群を作製する。前記電極群を $40\sim 120^\circ\text{C}$ に加熱しながら成形する。次いで、前記電極群を外装材に収納

した後、非水電解液を注入し、封口等を行うことにより前述した非水電解液二次電池を組み立てることができる。このとき、外装材としてフィルムの代わりに金属缶を用いることができる。

【0117】(第5工程)上記の如くに組み立てた二次電池に30℃～80℃の温度条件下で、0.05C以上、0.5C以下の充電レートで初充電を施す。この条件での充電は1サイクルのみでも良いし、2サイクル以上行ってもよい。また、初充電前に30℃～80℃の温度条件下に1時間～20時間程度保管してもよい。

【0118】前記初充電の温度及び初充電の充電レートを前記範囲に規定するのは、前述したのと同様な理由によるものである。

【0119】このような工程を具備することによって、電極やセパレータの空隙に非水電解液を均一に含浸させることができるため、非水電解液二次電池の1kHzの内部インピーダンスを小さくすることができ、電池容量と1kHzの内部インピーダンスの積を10mΩ・Ah以上110mΩ・Ah以下の範囲にすることができる。その結果、活物質の利用度を増大させることができるため、実質的な電池の容量を大きくすることができる。また、電池の充放電サイクル特性及び大電流放電特性を向上させることができる。

【0120】なお、本発明に係る第1の非水電解液二次電池においては、外装材としてアルミニウムなどからなる缶を用い、正極、負極及びセパレータからなる電極群を捲回し缶に挿入した構造であってもよい。その場合、接着部あるいは接着性を有する高分子はなくても良い。

【0121】次いで、本発明に係る第2の非水電解液二次電池について説明する。

【0122】この二次電池は、正極集電体、及び前記正極集電体の片面もしくは両面に担持される正極活物質層を含む正極と、負極集電体、及び前記負極集電体の片面もしくは両面に担持され、リチウムイオンを吸蔵・放出する材料を含む負極活物質層を含む負極と、前記正極及び前記負極の間に配置されるセパレータとを備える電極群；前記電極群に含浸され、非水溶媒と、前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩とを含む非水電解液；前記電極群が収納される外装材；を具備する。

【0123】前記正極活物質層の空隙率は、前記負極活物質層の空隙率に比べて低い。また、前記正極活物質層の厚さは10～100μmである。さらに、前記非水溶媒は、γ-ブチロラクトンを非水溶媒全体の40体積%以上95体積%以下含有する。

【0124】この二次電池は、前記正極、前記負極及び前記セパレータが一体化されていなくても良いが、以下の(a)、または(b)に説明するような条件で一体化されていることが好ましい。

【0125】(a)前記正極及び前記セパレータがこれらの境界の少なくとも一部に存在する接着性を有する高

分子により一体化されていると共に、前記負極及び前記セパレータがこれらの境界の少なくとも一部に存在する接着性を有する高分子により一体化されている。特に、前記正極及び前記セパレータがこれらの内部及び境界に点在する接着性を有する高分子により一体化されていると共に、前記負極及び前記セパレータがこれらの内部及び境界に点在する接着性を有する高分子により一体化されていることが望ましい。

【0126】(b)前記正極、前記負極及び前記セパレータが、前記正極及び前記負極に含まれる結着剤を熱硬化させることにより一体化されている。

【0127】この(a)または(b)の構成にすることによって、外装材の膨れをより一層低減することができる。

【0128】また、前記二次電池は、電池容量(Ah)と1kHzの電池内部インピーダンス(mΩ)の積が10mΩ・Ah以上、110mΩ・Ah以下であることが望ましい。容量とインピーダンスの積を前記範囲内にすることによって、大電流放電特性と充放電サイクル特性をより向上させることができる。ここで、電池容量とは、公称容量あるいは0.2Cで放電した際の放電容量である。より好ましい範囲は、20mΩ・Ah以上、60mΩ・Ah以下である。

【0129】電池容量とインピーダンスの積を10mΩ・Ah以上、110mΩ・Ah以下にするのは、例えば、前述した(I)の製造方法か、あるいは前述した(II)の製造方法により可能である。但し、(I)において、接着性高分子の添加量、接着性高分子の分布及び初充電条件を、電池容量とインピーダンスの積が10mΩ・Ah以上、110mΩ・Ah以下になるように設定する。また、(II)においては、電極群を成形する際の温度とプレス圧、及び初充電条件を、電池容量とインピーダンスの積が10mΩ・Ah以上、110mΩ・Ah以下になるように設定する。

【0130】以下、前述した(a)を満足する電極群を備える非水電解液二次電池について説明する。

【0131】1)正極

この正極は、活物質、導電剤、接着性を有する高分子及び結着剤を含む正極活物質層が集電体の片面もしくは両面に担持された構造を有する。

【0132】前記活物質、導電剤、接着性を有する高分子及び結着剤としては、前述した第1の非水電解液二次電池で説明したのと同様なものを挙げることができる。

【0133】前記正極活物質層の厚さは、10～100μmの範囲にする。ここで、正極活物質層の厚さとは、セパレータと対向する正極活物質表面と集電体と接する正極活物質表面との距離を意味する。例えば、図4に示すように、集電体Sの両面に正極活物質層Pが担持されている場合、セパレータと対向する正極活物質表面P1と集電体と接する正極活物質表面P2との距離が正極活



物質層の厚さTである。従って、正極集電体の両面に正極活物質層が担持されている場合、正極活物質層の片面の厚さが10~100 $\mu\text{m}$ で、正極活物質層の合計厚さが20~200 $\mu\text{m}$ の範囲となる。正極活物質層の厚さを10 $\mu\text{m}$ 未満にすると、集電体重量比率と体積比率が高くなるため、エネルギー密度が低下する。厚さの好ましい下限値は、30 $\mu\text{m}$ で、更に好ましい下限値は50 $\mu\text{m}$ である。一方、正極活物質層の厚さが100 $\mu\text{m}$ を超えると、急速充放電サイクル時に非水電解液が正極表面に集中し、正極内部における電極反応がほとんど進行しなくなるため、サイクル寿命が低下する。厚さの好ましい上限値は85 $\mu\text{m}$ で、更に好ましい上限値は60 $\mu\text{m}$ である。特に、正極活物質層の厚さは、10~60 $\mu\text{m}$ の範囲にすることが好ましい。この範囲内であると、大電流放電特性とサイクル寿命が大幅に向上する。更に好ましい範囲は、30~50 $\mu\text{m}$ である。

【0134】前記正極活物質層の厚さは、以下に説明する方法で測定される。まず、互いに1cm以上離れて存在する10点を任意に選択し、各点の厚さを測定し、その平均値を算出することにより正極の厚さを測定する。但し、測定しようとしている正極が、集電体の両面に正極活物質層が担持された構造を有する場合には、片方の正極活物質層を除去してから正極の厚さを測定する。次いで、集電体から正極活物質層を除去し、集電体の厚さを測定する。集電体の厚さは、互いに1cm以上離れて存在する10点を任意に選択し、各点の厚さを測定し、その平均値を算出することにより求められる。前記正極の厚さと前記集電体の厚さの差を、求める正極活物質層の厚さとする。

【0135】前記正極活物質層の空隙率は、前記負極活物質層の空隙率に比べて低い。前記正極活物質層の空隙率は、25~40%の範囲にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。空隙率を25%未満にすると、正極活物質層の厚さを規制していても非水電解液を均一に浸透させることが困難になる恐れがある。一方、空隙率が40%を超えると、高容量、つまり高エネルギー密度を得られなくなる恐れがある。空隙率のより好ましい範囲は、30~35%である。

【0136】前記集電体としては、多孔質構造の導電性基板か、あるいは無孔の導電性基板を用いることができる。これら導電性基板は、例えば、アルミニウム、ステンレス、またはニッケルから形成することができる。集電体の厚さは、5~20 $\mu\text{m}$ の範囲にすることが好ましい。この範囲内であると、正極強度と軽量化のバランスがとれるからである。

#### 【0137】2) 負極

この負極は、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物、接着性を有する高分子及び結着剤を含む負極活物質層が集電体の片面もしくは両面に担持された構造を有する。

【0138】前記リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物、導電剤、接着性を有する高分子、結着剤及び集電体としては、前述した第1の非水電解液二次電池で説明したのと同様なものを挙げることができる。

【0139】前記負極活物質層の厚さは、10~100 $\mu\text{m}$ の範囲にすることが好ましい。ここで、負極活物質層の厚さとは、セパレータと対向する負極活物質表面と集電体と接する負極活物質表面との距離を意味する。なお、負極集電体の両面に負極活物質層が担持されている場合、負極活物質層の片面の厚さを10~100 $\mu\text{m}$ にし、かつ負極活物質層の合計厚さを20~200 $\mu\text{m}$ の範囲にすることが望ましい。負極活物質層の厚さを10 $\mu\text{m}$ 未満にすると、集電体重量比率と体積比率が高くなるため、エネルギー密度を十分に向上させることが困難になる恐れがある。厚さの好ましい下限値は、30 $\mu\text{m}$ で、更に好ましい下限値は50 $\mu\text{m}$ である。一方、負極活物質層の厚さが100 $\mu\text{m}$ を超えると、非水電解液が負極表面に集中しやすくなるため、サイクル寿命を十分に改善することが困難になる恐れがある。厚さの好ましい上限値は85 $\mu\text{m}$ で、更に好ましい上限値は60 $\mu\text{m}$ である。特に、負極活物質層の厚さは、10~60 $\mu\text{m}$ の範囲にすることが好ましい。この範囲内であると、大電流放電特性とサイクル寿命が大幅に向上する。更に好ましい範囲は、30~50 $\mu\text{m}$ である。

【0140】前記負極活物質層の厚さは、以下に説明する方法で測定される。まず、互いに1cm以上離れて存在する10点を任意に選択し、各点の厚さを測定し、その平均値を算出することにより負極の厚さを測定する。但し、測定しようとしている負極が、集電体の両面に負極活物質層が担持された構造を有する場合には、片方の負極活物質層を除去してから負極の厚さを測定する。次いで、集電体から負極活物質層を除去し、集電体の厚さを測定する。集電体の厚さは、互いに1cm以上離れて存在する10点を任意に選択し、各点の厚さを測定し、その平均値を算出することにより求められる。前記負極の厚さと前記集電体の厚さの差を、求める負極活物質層の厚さとする。

【0141】前記負極活物質層の空隙率は、35~50%の範囲にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。空隙率を35%未満にすると、非水電解液の分布が不均一になる恐れがあるため、リチウムデンドライドが析出する可能性がある。一方、空隙率が50%を超えると、高容量、つまり高エネルギー密度を得られなくなる恐れがある。空隙率のより好ましい範囲は、35~45%である。

【0142】前記炭素質物及び前記結着剤の配合割合は、炭素質物90~98重量%、結着剤2~20重量%の範囲であることが好ましい。特に、前記炭素質物は負極を作製した状態で片面で10~70 $\text{g}/\text{cm}^2$ の範囲にすることが好ましい。



【0143】前記負極活物質層の密度は、1.20～1.50 g/cm<sup>3</sup> の範囲にすることが好ましい。

【0144】前記集電体としては、多孔質構造の導電性基板か、あるいは無孔の導電性基板を用いることができる。これら導電性基板は、例えば、銅、ステンレス、またはニッケルから形成することができる。集電体の厚さは、5～20 μm の範囲にすることが好ましい。この範囲内であると、負極強度と軽量化のバランスがとれるからである。

【0145】前記負極活物質層は、前述したリチウムイオンを吸蔵・放出する炭素物質を含むものの代わりに、アルミニウム、マグネシウム、スズ、けい素等の金属か、金属酸化物か、金属硫化物か、もしくは金属窒化物から選ばれる金属化合物や、リチウム合金を含むものであってもよい。

【0146】前記金属酸化物、前記金属硫化物、前記金属窒化物、前記リチウム合金としては、前述した第1の非水電解液二次電池で説明したのと同様なものを挙げることができる。

【0147】3) セパレータ

このセパレータは、多孔質シートから形成される。

【0148】前記多孔質シートとしては、前述した第1の非水電解液二次電池で説明したのと同様なものを挙げることができる。

【0149】4) 非水電解液

前記非水電解液は、γ-ブチロラクトン (BL) を含む混合非水溶媒にリチウム塩を溶解したもので、BLの組成比率は混合非水溶媒全体の40体積%以上、95体積%以下である。前記混合非水溶媒では、BLの組成比率を最も多くすることが好ましい。比率が40体積%未満であると、正極活物質層の厚さを規制していても高温時にガスが発生し易くなる。また、混合非水溶媒がBL及び環状カーボネートを含むものである場合、環状カーボネートの比率が相対的に高くなるため、溶媒粘度が著しく高くなる。その結果、非水電解液の導電率及び浸透性が大幅に低下するため、正極活物質層の厚さを規制しても充放電サイクル特性、大電流放電特性及び-20℃付近の低温環境下での放電特性が低下する。一方、比率が95体積%を越えると、負極とBLとの反応が生じるため、充放電サイクル特性が低下する。すなわち、負極

(例えば、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素物質を含むもの)とBLとが反応して非水電解液の還元分解が生じると、負極の表面に充放電反応を阻害する被膜が形成される。その結果、負極において電流集中が生じやすくなるため、負極表面にリチウム金属が析出したり、あるいは負極界面のインピーダンスが高くなり、負極の充放電効率が低下し、充放電サイクル特性の低下を招く。より好ましい範囲は、60体積%以上、90体積%以下である。この範囲にすることによって、高温貯蔵時のガス発生を抑制する効果をより高くすることができると共

に、-20℃付近の低温環境下での放電容量をより向上することができる。更に好ましい範囲は7.5体積%以上、90体積%以下である。

【0150】BLと混合される溶媒としては、環状カーボネートが負極の充放電効率を高める点で望ましい。

【0151】前記環状カーボネートとしては、プロピレンカーボネート (PC)、エチレンカーボネート (EC)、ビニレンカーボネート (VC)、トリフロロプロピレンカーボネート (TFPC) 等が望ましい。特に、BLと混合される溶媒としてECを用いると、充放電サイクル特性と大電流放電特性を大幅に向上することができる。また、BLと混合する他の溶媒としては、PC、VC、TFPC、ジエチルカーボネート (DEC)、メチルエチルカーボネート (MEC) 及び芳香族化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種からなる第3溶媒とECとの混合溶媒であると、充放電サイクル特性を高める点で望ましい。

【0152】さらに溶媒粘度を低下させる観点から低粘度溶媒を20体積%以下含んでもよい。低粘度溶媒としては例えば鎖状カーボネート、鎖状エーテル、環状エーテル等が挙げられる。

【0153】本発明に係る非水溶媒のより好ましい組成は、BLとEC、BLとPC、BLとECとDEC、BLとECとMEC、BLとECとMECとVC、BLとECとVC、BLとPCとVC、あるいはBLとECとPCとVCである。このとき、ECの体積比率は5～40体積%とすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。ECの比率を5体積%未満にすると、負極表面を保護膜で緻密に覆うことが困難になる恐れがあるため、負極とBLとの反応が生じ、充放電サイクル特性を十分に改善することが困難になる可能性がある。一方、ECの比率が40体積%を超えると、非水電解液の粘度が高くなってイオン伝導度が低下する恐れがあるため、充放電サイクル特性、大電流放電特性及び低温放電特性を十分に改善することが困難になる可能性がある。ECの比率の更に好ましい範囲は、10～35体積%である。また、DEC、MEC、PC及びVCから選ばれる少なくとも1種類からなる溶媒は、負極の表面に緻密な保護膜を形成し、負極の界面インピーダンスを低下させる作用をなす。この溶媒の添加量は、特に限定されるものではなく、この作用が生じるような量に設定される。但し、非水溶媒におけるDEC、MEC、PC及びVCから選ばれる少なくとも1種類の溶媒の比率が10体積%を超えると、高温環境下で非水電解液が酸化分解するのを十分に抑制することが困難になるか、あるいは非水電解液の粘度が高くなってイオン導電率が低下する恐れがある。このため、非水溶媒におけるDEC、MEC、PC及びVCから選ばれる少なくとも1種類の溶媒の体積比率は、10体積%以下とすることが望ましい。更に好ましい体積比率は、2体積%以下である。ま

た、体積比率の下限値は、0.001体積%にすることが好ましく、更に好ましい下限値は0.05体積%である。

【0154】特に、40～95体積%のBL、EC及びVCを含む非水溶媒が好ましい。この非水溶媒を含む非水電解液と、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質物を含む負極とを備えた非水電解液二次電池は、負極の界面のインピーダンスを大幅に低下させることができると共に、負極に金属リチウムが析出するのを抑制することができるため、負極の充放電効率を向上することができる。その結果、優れた大電流放電特性と、長寿命を実現しつつ、高温貯蔵時のガス発生を抑制して外装材の変形を抑えることができる。このように負極特性が改善されるのは、以下に説明するような作用によるものと推測される。前記二次電池においては、前記負極の表面にECによる保護皮膜が形成されるに加えて、VCによる薄くて、緻密な被膜が形成される。その結果、BLと負極との反応が更に抑えられるため、インピーダンスの低下及び金属リチウムの析出防止が達成されるものと考えられる。

【0155】また、非水溶媒としては、前述した組成を有するものの代わりに、40～95体積%のBL、EC及び芳香族化合物を含むものを用いても良い。前記芳香族化合物としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、ビフェニル及びテルフェニルから選ばれる少なくとも1種類を挙げることができる。ECは、負極（例えば、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質物を含むもの）の表面に付着して保護膜を形成し、負極とBLとの反応を抑制することができる。このとき、ECの体積比率は、前述したのと同様な理由により5～40体積%とすることが好ましい。また、ECの比率の更に好ましい範囲は、10～35体積%である。一方、前記芳香族化合物のベンゼン環は、負極（例えば、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質物を含むもの）の表面に吸着しやすいため、負極とBLとの反応を抑制することができる。従って、40～95体積%のBL、EC及び芳香族化合物を含む非水溶媒を含有する非水電解液は、負極とBLとの反応を十分に抑えることができるため、二次電池の充放電サイクル特性を向上することができる。このような非水溶媒は、さらに、DEC、MEC、PC、TFPC及びVCから選ばれる少なくとも1種類からなる溶媒を含むことが好ましい。DEC、MEC、PC、TFPC及びVCから選ばれる少なくとも1種類からなる溶媒を添加することによって、負極とBLとの反応を更に抑制することができるため、充放電サイクル特性をさらに向上することができる。中でも、VCが好ましい。芳香族化合物、DEC、MEC、PC、TFPC及びVCから選ばれる少なくとも1種類からなる第3溶媒の添加量は、特に限定されるものではなく、この作用が生じるような量に設定される。但し、非水溶媒における前記第3

溶媒の比率が10体積%を超えると、高温環境下で非水電解液が酸化分解するのを十分に抑制することが困難になるか、あるいは非水電解液の粘度が高くなってイオン導電率が低下する恐れがある。このため、非水溶媒における前記第3溶媒の体積比率は、10体積%以下とすることが望ましい。更に好ましい体積比率は、2体積%以下である。また、体積比率の下限値は、0.001体積%にすることが好ましく、更に好ましい下限値は0.05体積%である。

【0156】前記非水電解液に含まれる電解質としては、前述した第1の非水電解液二次電池で説明したのと同様なものを挙げることができる。中でも、LiPF<sub>6</sub>かあるいはLiBF<sub>4</sub>を用いるのが好ましい。

【0157】前記電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、0.5～2.0モル/lとすることが望ましい。

【0158】前記非水電解液には、セパレータとの塗れ性を良くするために、トリオクチルフォスフェートなどの界面活性剤を0.1～1%の範囲で添加しても良い。

【0159】前記非水電解液の量は、前述した第1の非水電解液二次電池で説明したのと同様な理由により、電池単位容量100mAh当たり0.2～0.6gにすることが好ましい。非水電解液量のより好ましい範囲は、0.4～0.55g/100mAhである。

【0160】5) 接着性を有する高分子  
前記接着性を有する高分子は、非水電解液を保持した状態で高い接着性を維持できるものであることが望ましい。さらに、かかる高分子は、リチウムイオン伝導性が高いとなお好ましい。具体的には、前述した第1の非水電解液二次電池で説明したのと同様なものを挙げることができる。特に、ポリフッ化ビニリデンが好ましい。

【0161】前記接着性を有する高分子は、正極、負極、セパレータの空隙内において微細な孔を有する多孔質構造をとることが好ましい。多孔質構造を有する接着性を有する高分子は、非水電解液を保持することができる。

【0162】前記電池に含まれる接着性を有する高分子の総量は、前述した第1の非水電解液二次電池で説明したのと同様な理由により、電池容量100mAh当たり0.1～6mgにすることが好ましい。接着性を有する高分子の総量のより好ましい範囲は、電池容量100mAh当たり0.2～1mgである。

【0163】6) 外装材  
この外装材には、樹脂層を含む厚さが0.5mm以下のシートからなる第1の外装材が、厚さが0.3mm以下の第2の外装材が用いられる。前記第1の外装材及び前記第2の外装材は、前述した第1の非水電解液二次電池で説明した通りである。

【0164】前記フィルム製外装材を用いる場合、前記電極群がその表面の少なくとも一部に形成された接着層により前記外装材の内面に接着されていることが望まし

い。このような構成にすると、前記電極群の表面に前記外装材を固定することができるため、電解液が電極群と外装材の間に浸透するのを抑えることができる。

【0165】この非水電解液二次電池の一例である薄型リチウムイオン二次電池を図5～図7を参照して詳細に説明する。

【0166】図5は、本発明に係わる第2の非水電解液二次電池の一例である薄型リチウムイオン二次電池を示す断面図、図6は図5のB部を示す拡大断面図、図7は図5の二次電池における正極層、セパレータ及び負極層の境界付近を示す模式図である。

【0167】図5に示すように、例えばフィルムからなる外装材21は、電極群22を包囲している。前記電極群22は、正極、セパレータおよび負極からなる積層物が扁平形状に捲回された構造を有する。前記積層物は、図6に示すように、(図の下側から)セパレータ23、正極層24と正極集電体25と正極層24を備えた正極32、セパレータ23、負極層26と負極集電体27と負極層26を備えた負極33、セパレータ23、正極層24と正極集電体25と正極層24を備えた正極32、セパレータ23、負極層26と負極集電体27を備えた負極33がこの順番に積層されたものからなる。前記電極群22は、最外層に前記負極集電体27が位置している。前記電極群22の表面は、接着部28が存在している。前記外装材21の内面は、前記接着部28に接着されている。図7に示すように、正極層24、セパレータ23及び負極層26の空隙には、接着性を有する高分子29がそれぞれ保持されている。正極32及びセパレータ23は、正極層24及びセパレータ23の内部及びこれらの境界に点在する接着性を有する高分子29により接着されている。一方、負極33及びセパレータ23は、負極層26及びセパレータ23の内部及びこれらの境界に点在する接着性を有する高分子29により接着されている。非水電解液は、前記外装材21内の前記電極群22に含浸されている。帯状の正極リード30は、一端が前記電極群22の前記正極集電体25に接続され、かつ他端が前記外装材21から延出されている。一方、帯状の負極リード31は、一端が前記電極群22の前記負極集電体27に接続され、かつ他端が前記外装材21から延出されている。

【0168】なお、前述した図5においては、電極群22の表面全体に接着部28を形成したが、電極群22の一部に接着部28を形成しても良い。電極群22の一部に接着部28を形成する場合、少なくとも電極群の最外周に相当する面に形成することが好ましい。また、接着部28はなくても良い。

【0169】この前述した(a)の条件を満足する電極群を備える非水電解液二次電池は、例えば、前述した第1の非水電解液二次電池において説明した製造方法

(1)、すなわち、正極及び負極の間にセパレータとし

て多孔質シートを介在させて電極群を作製する工程と、溶媒に接着性を有する高分子を溶解させることにより得られた溶液を前記電極群に含浸させる工程と、前記電極群に真空乾燥を施す工程と、前記電極群に非水電解液を含浸させた後、前記電極群を前記外装材内に密封することにより薄型非水電解液二次電池を組み立てる工程と、前記二次電池に30℃～80℃の温度条件下で、0.05C以上、0.5C以下の充電レートで初充電を施す工程とを具備する方法により製造される。ただし、本発明に係る非水電解液二次電池の製造方法は本発明の範囲にあるものであれば上記の形態に限定されるものではない。

【0170】次いで、前述した(b)を満足する電極群と、前述した40～95体積%のγ-ブチロラクトンを含む非水溶媒を含有した非水電解液を備える非水電解液二次電池について説明する。

【0171】この二次電池においては、前記正極、前記負極及び前記セパレータが、前記正極及び前記負極に含まれる結着剤を熱硬化させることにより一体化されている。

【0172】前記セパレータとしては、前述した第2の非水電解液二次電池における(3)セパレータの欄で説明したのと同様なものが用いられる。また、前記電極群を収納する外装材としては、前述した前述した第2の非水電解液二次電池における(6)外装材の欄で説明したのと同様なものが用いられる。

【0173】前記正極は、活物質、結着剤及び導電剤を含む正極活物質層が集電体の片面もしくは両面に担持された構造を有する。前記活物質、結着剤、導電剤及び集電体としては、前述した前述した第2の非水電解液二次電池における(1)正極の欄で説明したのと同様なものが用いられる。

【0174】前記正極活物質層の厚さは、前述したのと同様な理由により、10～100μmの範囲にする。なお、正極集電体の両面に正極活物質層が担持されている場合、正極活物質層の合計厚さは20～200μmの範囲となる。正極活物質層の下限値は30μmにすることが好ましく、更に好ましい範囲は50μmである。一方、正極活物質層の上限値は85μmにすることが好ましく、更に好ましい範囲は60μmである。正極活物質層の厚さは、前述した第2の非水電解液二次電池において説明したのと同様な理由により、10～60μmの範囲にすることが好ましい。更に好ましい範囲は、30～50μmである。

【0175】前記正極活物質層の空隙率は、前記負極活物質層の空隙率に比べて低い。前記正極活物質層の空隙率は、前述したのと同様な理由により、25～40%の範囲にすることが好ましい。空隙率のより好ましい範囲は、30～35%である。

【0176】前記負極は、リチウムイオンを吸蔵・放出

する炭素質物及び結着剤を含む負極活物質層が集電体の片面もしくは両面に担持された構造を有する。前記炭素質物、結着剤及び集電体としては、前述した第2の非水電解液二次電池における(2)負極の欄で説明したのと同様なものが用いられる。

【0177】前記負極活物質層の厚さは、前述したのと同様な理由により、10~100 $\mu$ mの範囲にすることが好ましい。なお、負極集電体の両面に負極活物質層が担持されている場合、負極活物質層の合計厚さを20~200 $\mu$ mの範囲にすることが望ましい。負極活物質層の下限値は30 $\mu$ mにすることが好ましく、更に好ましい範囲は50 $\mu$ mである。一方、負極活物質層の上限値は85 $\mu$ mにすることが好ましく、更に好ましい範囲は60 $\mu$ mである。負極活物質層の厚さは、前述した第2の非水電解液二次電池において説明したのと同様な理由により、10~60 $\mu$ mの範囲にすることが好ましい。更に好ましい範囲は、30~50 $\mu$ mである。

【0178】前記負極活物質層の空隙率は、前述したのと同様な理由により、35~50%の範囲にすることが好ましい。空隙率のより好ましい範囲は、35~45%である。

【0179】前記炭素質物及び前記結着剤の配合割合は、炭素質物90~98重量%、結着剤2~20重量%の範囲であることが好ましい。特に、前記炭素質物は負極を作製した状態で片面で10~70g/cm<sup>2</sup>の範囲にすることが好ましい。

【0180】前記負極活物質層の密度は、1.20~1.50g/cm<sup>3</sup>の範囲にすることが好ましい。

【0181】この二次電池は、例えば、前述した第1の非水電解液二次電池において説明した製造方法(II)、すなわち、正極と負極の間にセパレータを介して電極群を作成する工程と、前記電極群を40~120℃に加熱しながら成形する工程と、前記電極群に非水電解液を含浸させた後、前記電極群を外装材に密封することにより非水電解液二次電池を組み立てる工程と、前記二次電池に30℃~80℃の温度条件下で、0.05C以上、0.5C以下の充電レートで初充電を施す工程とを具備する方法により製造される。

【0182】なお、本発明に係る第2の非水電解液二次電池においては、外装材としてアルミニウムなどからなる缶を用い、正極、負極及びセパレータからなる電極群を捲回し缶に挿入した構造であってもよい。その場合、接着部あるいは接着性を有する高分子はなくとも良い。

【0183】以上詳述したように本発明に係る非水電解液二次電池は、正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する材料を含む負極と、前記正極及び前記負極の間に配置されるセパレータとを備える電極群；前記電極群に含浸され、非水溶媒と、前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩とを含む非水電解液；前記電極群が収納される厚さが0.3mm以下の外装材；を具備する。また、前記非水

溶媒は、 $\gamma$ -ブチロラクトンを非水溶媒全体の50体積%より多く、95体積%以下含有する。

【0184】非水電解液二次電池においては、厚さを3~4mm程度と薄くすることが要望されている。薄型化のために電極群の厚さを薄くするのは、電池容量が低下するため、好ましくない。電池容量を犠牲にせずに厚さを薄くするには、外装材の厚さを薄くする必要がある。しかしながら、外装材の厚さを0.3mm以下にすると、高温貯蔵時に発生するガスにより外装材が変形する。このため、厚さが0.3mm以下の外装材を使用することは困難で、電池の薄型化には電池容量の犠牲が伴っていた。

【0185】 $\gamma$ -ブチロラクトンは化学的安定性にすぐれているため、非水溶媒中に $\gamma$ -ブチロラクトンを特定量含有させることによって、高温条件下で貯蔵を行った際に正極活物質と非水電解液が反応して非水電解液が酸化分解するのを抑制することができる。その結果、ガス発生量を少なくすることができるため、厚さが0.3mm以下と薄い外装材が膨れるのを抑えることができる。従って、実用的な大電流放電特性及び充放電サイクル特性を維持し、かつ電池容量をほとんど犠牲にすることなく、薄型化を図ることができるため、大電流放電特性に優れ、長寿命で、かつ重量エネルギー密度及び体積エネルギー密度が高い薄型の非水電解液二次電池を実現することができる。

【0186】前記二次電池に初充電を行う際、充電温度を30~80℃にし、かつ充電レートを0.05~0.5Cにすることによって、負極と $\gamma$ -ブチロラクトンとが反応して非水電解液が還元分解するのを抑制することができるため、負極の界面インピーダンスを低くすることができ、かつ金属リチウムの析出を抑えることができる。従って、前記二次電池の大電流放電特性及び充放電サイクル特性を向上することができる。

【0187】本発明に係る二次電池において、非水電解液のリチウム塩の濃度を0.5mol/l以上にすることによって、非水電解液のイオン伝導率を向上することができるため、大電流放電特性及びサイクル寿命をより向上することができる。

【0188】本発明に係る二次電池において、負極としてリチウムイオンを吸蔵放出する炭素質物を含むものを用いる際、前記非水溶媒がエチレンカーボネートを更に含有することによって、負極の表面に保護膜を形成することができるため、負極と $\gamma$ -ブチロラクトンとの反応を更に抑制することができ、大電流放電特性及びサイクル寿命をより向上することができる。この非水溶媒に、ビニレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、トリフロロプロピレン及び芳香族化合物から選ばれる少なくとも1種類からなる第3溶媒を更に含有させることによって、負極表面を保護膜で緻密に覆うことができるため、

負極と $\gamma$ -ブチロラクトンとの反応を大幅に低減することができ、大電流放電特性及びサイクル寿命をより一層向上することができる。

【0189】本発明に係る二次電池において、電池容量(Ah)と1kHzの電池内部インピーダンス( $m\Omega$ )の積を $10m\Omega \cdot Ah$ 以上、 $110m\Omega \cdot Ah$ 以下にすることによって、大電流放電特性及びサイクル寿命をより向上させることができる。

【0190】本発明に係る二次電池において、前記セパレータが空気透過率が600秒/100cm<sup>3</sup>以下である多孔質シートを含むことによって、前述した $\gamma$ -ブチロラクトンを特定量含有した非水電解液をセパレータに均一に含浸させることができる。その結果、セパレータのイオン伝導度を向上することができるため、大電流放電特性及びサイクル寿命をより向上させることができる。

【0191】ところで、本発明に係る二次電池に含まれる厚さが0.3mm以下の外装材は、充放電反応に伴う電極群の膨張・収縮に追従して変形しやすく、電極群を挟持する力が弱い。このため、充放電サイクルが進行すると、正極とセパレータの接触面積及び負極とセパレータの接触面積が減少する恐れがある。前記正極及び前記セパレータをこれらの境界の少なくとも一部に存在する接着性を有する高分子により一体化すると共に、前記負極及び前記セパレータをこれらの境界の少なくとも一部に存在する接着性を有する高分子により一体化することによって、充放電サイクルが進行しても正極とセパレータ並びに負極とセパレータを接着させておくことができる。その結果、内部インピーダンスの上昇を抑えることができるため、サイクル寿命をより向上することができる。同時に、高温時のガス発生をより一層低減することができる。

【0192】本発明に係る二次電池において、前記正極及び前記セパレータをこれらの内部及び境界に点在する接着性を有する高分子により一体化させると共に、前記負極及び前記セパレータをこれらの内部及び境界に点在する接着性を有する高分子により一体化させることによって、内部抵抗を低く保ったまま、正極とセパレータの接着強度並びに負極とセパレータの接着強度を向上することができる。その結果、内部インピーダンスの上昇を抑えることができるため、サイクル寿命をより向上することができる。同時に、高温時のガス発生をより一層低減することができる。

【0193】本発明に係る二次電池において、前記正極、前記負極及び前記セパレータを前記正極及び前記負極に含まれる結着剤を熱硬化させることにより一体化させることによって、内部抵抗を低く保ったまま、正極とセパレータの接触面積並びに負極とセパレータの接触面積を向上することができ、かつその接触面積を充放電サイクルを繰り返しても維持することができる。その結

果、内部インピーダンスの上昇を抑えることができるため、サイクル寿命をより向上することができる。同時に、高温時のガス発生をより一層低減することができる。

【0194】また、本発明に係る非水電解液二次電池の製造方法は、正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する材料を含む負極と、正極及び負極の間に配置されるセパレータとを備える電極群；前記電極群に含浸され、非水溶媒と、前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩とを含む非水電解液；を具備する非水電解液二次電池の製造方法であって、前記非水溶媒は、 $\gamma$ -ブチロラクトンを非水溶媒全体の55体積%以上95体積%以下含有しており、かつ30℃以上80℃以下の温度で0.05℃以上0.5℃以下の充電レートで初充電を行う工程を具備する。

【0195】本発明の非水電解液二次電池の製造方法によれば、前記非水電解液を電極内やセパレータに良く浸透させることができるため、二次電池のインピーダンスを小さくすることができ、活物質の利用率高くすることができ、実質的な電池容量を向上することができる。

【0196】また、本発明に係る非水電解液二次電池は、正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する材料を含む負極と、前記正極及び前記負極の間に配置されるセパレータとを備える電極群；前記電極群に含浸され、非水溶媒と、前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩とを含む非水電解液；前記電極群が収納され、樹脂層を含む厚さが0.5mm以下のシートからなる外装材；を具備する。また、前記非水溶媒は、 $\gamma$ -ブチロラクトンを非水溶媒全体の50体積%より多く、95体積%以下含有する。

【0197】このような二次電池によれば、ガス発生量を少なくすることができるため、樹脂層を含む厚さが0.5mm以下のシートからなる外装材が膨れるのを抑えることができる。その結果、軽量な外装材の使用が可能になり、そのうえ実用的な大電流放電特性及び充放電サイクル特性を維持することができるため、大電流放電特性に優れ、長寿命で、かつ重量エネルギー密度が高い非水電解液二次電池を実現することができる。

【0198】本発明に係る非水電解液二次電池は、正極集電体、及び前記正極集電体の片面もしくは両面に担持される正極活物質層を含む正極と、負極集電体、及び前記負極集電体の片面もしくは両面に担持され、リチウムイオンを吸蔵・放出する材料を含む負極活物質層を含む負極と、前記正極及び前記負極の間に配置されるセパレータとを備える電極群；前記電極群に含浸され、非水溶媒と、前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩とを含む非水電解液；前記電極群が収納される厚さが0.3mm以下の外装材；を具備する。前記正極活物質層の空隙率は、前記負極活物質層の空隙率に比べて低い。また、前記正極活物質層の厚さは10~100 $\mu m$ である。さら



に、前記非水溶媒は、 $\gamma$ -ブチロラクトンを非水溶媒全体の40体積%以上95体積%以下含有する。

【0199】非水電解液二次電池では、負極の非水電解液の分布に偏りがあると、負極において電流集中が生じ、リチウムデンドライドが析出しやすくなる。これを回避するために、負極では空隙率を高くし、非水電解液の浸透性を向上させている。一方、正極においてはこのような問題が生じないばかりか、空隙率を負極と同様にすると、正極活物質層密度が低下し、高い容量が得られなくなる。このようなことから、正極活物質の空隙率は、負極活物質層に比べて低くすることが行われている。

【0200】ところで、 $\gamma$ -ブチロラクトンを含む非水電解液は、正極や負極のような電極に均一に浸透し難い傾向がある。この非水電解液を前述した空隙率の低い正極に含浸させようとすると、表面しか浸透させることができないため、サイクル寿命が著しく低下する。

【0201】本願発明のように、空隙率の低い正極活物質層の厚さを10~100 $\mu$ mにすることによって、正極活物質層の電解液浸透性を改善することができる。その結果、 $\gamma$ -ブチロラクトンを含む非水電解液を正極活物質層及び負極活物質層の双方に均一に浸透させることができるため、 $\gamma$ -ブチロラクトンの特長である優れた耐酸化性を存分に生かすことができ、40体積%以上、95体積%以下の $\gamma$ -ブチロラクトンを含む非水溶媒を含有する非水電解液により、高温条件下で貯蔵を行った際のガス発生を抑制し、厚さが0.3mm以下と薄い外装材が膨れるのを抑えることができる。従って、実用的な大電流放電特性及び充放電サイクル特性を維持し、かつ電池容量をほとんど犠牲にすることなく薄型化を図ることができるため、大電流放電特性に優れ、長寿命で、かつ重量エネルギー密度及び体積エネルギー密度が高い薄型の非水電解液二次電池を実現することができる。

【0202】前記二次電池に初充電を行う際、充電温度を30~80℃にし、かつ充電レートを0.05~0.5Cにすることによって、負極と $\gamma$ -ブチロラクトンとが反応して非水電解液が還元分解するのを抑制することができるため、負極の界面インピーダンスを低くすることができ、かつ金属リチウムの析出を抑えることができる。従って、前記二次電池の大電流放電特性及び充放電サイクル特性を向上することができる。

【0203】本発明に係る二次電池において、負極活物質層の厚さを10~100 $\mu$ mにすることによって、負極活物質層の電解液浸透性を向上することができるため、高温貯蔵時のガス発生量をさらに少なくすることができ、かつ大電流放電特性及び充放電サイクル特性をより向上することができる。

【0204】本発明に係る二次電池において、非水電解液のリチウム塩の濃度を0.5mol/l以上にすることによって、非水電解液のイオン伝導率を向上すること

ができるため、大電流放電特性及びサイクル寿命をより向上することができる。

【0205】本発明に係る二次電池において、負極としてリチウムイオンを吸蔵放出する炭素質物を含むものを用いる際、前記非水溶媒がエチレンカーボネートを更に含有することによって、負極の表面に保護膜を形成することができるため、負極と $\gamma$ -ブチロラクトンとの反応を更に抑制することができ、大電流放電特性及びサイクル寿命をより向上することができる。この非水溶媒に、ビニレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、トリフロロプロピレン及び芳香族化合物から選ばれる少なくとも1種類からなる第3溶媒を更に含有させることによって、負極表面を保護膜で緻密に覆うことができるため、負極と $\gamma$ -ブチロラクトンとの反応を大幅に低減することができ、大電流放電特性及びサイクル寿命をより一層向上することができる。

【0206】本発明に係る二次電池において、前記セパレータが空気透過率が600秒/100cm<sup>3</sup>以下である多孔質シートを含むことによって、前述した $\gamma$ -ブチロラクトンを特定量含有した非水電解液をセパレータに均一に含浸させることができる。その結果、セパレータのイオン伝導度を向上することができるため、大電流放電特性及びサイクル寿命をより向上させることができる。

【0207】本発明に係る二次電池において、前記正極及び前記セパレータをこれらの境界の少なくとも一部に存在する接着性を有する高分子により一体化すると共に、前記負極及び前記セパレータをこれらの境界の少なくとも一部に存在する接着性を有する高分子により一体化することによって、充放電サイクルの進行に伴う内部インピーダンスの上昇を抑えることができるため、サイクル寿命をより向上することができる。同時に、高温時のガス発生をより一層低減することができる。

【0208】本発明に係る二次電池において、前記正極及び前記セパレータをこれらの内部及び境界に点在する接着性を有する高分子により一体化させると共に、前記負極及び前記セパレータをこれらの内部及び境界に点在する接着性を有する高分子により一体化させることによって、充放電サイクル初期の内部インピーダンスを低くすることができ、その値を充放電サイクルが進行しても維持することができるため、サイクル寿命をより向上することができる。同時に、高温時のガス発生をより一層低減することができる。

【0209】本発明に係る二次電池において、前記正極、前記負極及び前記セパレータを前記正極及び前記負極に含まれる結着剤を熱硬化させることにより一体化させることによって、充放電サイクル初期の内部インピーダンスを低くすることができ、その値を充放電サイクルが進行しても維持することができるため、サイクル寿命

をより向上することができる。同時に、高温時のガス発生をより一層低減することができる。

【0210】また、本発明に係る非水電解液二次電池は、正極集電体、及び前記正極集電体の片面もしくは両面に担持される正極活物質層を含む正極と、負極集電体、及び前記負極集電体の片面もしくは両面に担持され、リチウムイオンを吸蔵・放出する材料を含有する負極活物質層を含む負極と、前記正極及び前記負極の間に配置されるセパレータとを備える電極群；前記電極群に含浸され、非水溶媒と、前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩とを含む非水電解液；前記電極群が収納され、樹脂層を含む厚さが0.5mm以下のシートからなる外装材；を具備する。前記正極活物質層の空隙率は、前記負極活物質層の空隙率に比べて低い。前記正極活物質層の厚さは10～100 $\mu\text{m}$ である。さらに、前記非水溶媒は、 $\gamma$ -ブチロラクトンを非水溶媒全体の40体積%以上95体積%以下含有する。

【0211】このような二次電池によれば、ガス発生量を少なくすることができるため、樹脂層を含む厚さが0.5mm以下のシートからなる外装材が膨れるのを抑えることができる。その結果、軽量な外装材の使用が可能になり、そのうえ実用的な大電流放電特性及び充放電サイクル特性を維持することができるため、大電流放電特性に優れ、長寿命で、かつ重量エネルギー密度が高い非水電解液二次電池を実現することができる。

【0212】

【実施例】以下、本発明の好ましい実施例を詳細に説明する。

【0213】（実施例1）

<正極の作製>まず、リチウムコバルト酸化物（ $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ；但し、 $x$ は $0 \leq x \leq 1$ である）粉末91重量%をアセチレンブラック3.5重量%、グラファイト3.5重量%及びエチレンプロピレンジエンモノマ粉末2重量%とトルエンを加えて共に混合し、10 $\text{cm}^2$ 当たり10個の割合で直径0.5mmの孔が存在する多孔質アルミニウム箔（厚さが15 $\mu\text{m}$ ）からなる集電体の両面に塗布した後、プレスすることにより電極密度が3 $\text{g}/\text{cm}^3$ で、正極層が集電体の両面に担持された構造の正極を作製した。

【0214】<負極の作製>炭素質材料として3000 $^\circ\text{C}$ で熱処理したメソフェーズピッチ系炭素繊維（繊維径が8 $\mu\text{m}$ 、平均繊維長が20 $\mu\text{m}$ 、平均面間隔（ $d_{002}$ ）が0.3360nm）の粉末を93重量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（PVdF）7重量%とを混合し、これを10 $\text{cm}^2$ 当たり10個の割合で直径0.5mmの孔が存在する多孔質銅箔（厚さが15 $\mu\text{m}$ ）からなる集電体に塗布し、乾燥し、プレスすることにより電極密度が1.3 $\text{g}/\text{cm}^3$ で、負極層が集電体に担持された構造の負極を作製した。

【0215】<セパレータ>厚さが25 $\mu\text{m}$ 、120

$^\circ\text{C}$ 、1時間での熱収縮が20%で、多孔度が50%のポリエチレン製多孔質フィルムからなるセパレータを用意した。

【0216】<非水電解液の調製>四フッ化ホウ酸リチウム（ $\text{LiBF}_4$ ）をエチレンカーボネート（EC）と $\gamma$ -ブチロラクトン（BL）の混合溶媒（混合体積比率25：75）に1.5モル/1溶解して非水電解液を調製した。

【0217】<電極群の作製>前記正極の集電体に帯状の正極リードを溶接し、前記負極の集電体に帯状の負極リードを溶接した後、前記正極及び前記負極をその間に前記セパレータを介して渦巻き状に捲回した後、扁平状に成形し、電極群を作製した。

【0218】アルミニウム箔の両面をポリプロピレンで覆った厚さ100 $\mu\text{m}$ のラミネートフィルムを袋状に成形し、これに前記電極群を前述した図3に示す積層面が袋の開口部から見えるように収納した。接着性を有する高分子であるポリフッ化ビニリデン（PVdF）を有機溶媒であるジメチルフォルムアミド（沸点が153 $^\circ\text{C}$ ）に0.3重量%溶解させた。得られた溶液を前記ラミネートフィルム内の電極群に電池容量100mAh当たりの量が0.2mlとなるように注入し、前記溶液を前記電極群の内部に浸透させると共に、前記電極群の表面全体に付着させた。

【0219】次いで、前記ラミネートフィルム内の電極群に80 $^\circ\text{C}$ で真空乾燥を12時間施すことにより前記有機溶媒を蒸発させ、正極、負極及びセパレータの空隙に接着性を有する高分子を保持させると共に、前記電極群の表面に多孔質な接着部を形成した。PVdFの総量は、電池容量100mAh当たり0.6mgであった。

【0220】前記ラミネートフィルム内の電極群に前記非水電解液を電池容量1Ah当たりの量が4.7gとなるように注入し、前述した図1、2に示す構造を有し、厚さが3mm、幅が40mm、高さが70mmの薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0221】この非水電解液二次電池に対し、初充電工程として以下の処置を施した。まず、40 $^\circ\text{C}$ の高温環境下に5h放置した後、その環境下で0.2C（120mA）で4.2Vまで定電流・定電圧充電を10時間行った。その後0.2Cで2.7Vまで放電し、さらに2サイクル目も1サイクル目と同様な条件で充電を行い非水電解液二次電池を製造した。

【0222】得られた非水溶媒二次電池の容量及び1kHzの内部インピーダンスを測定した。また大電流放電特性を調べるために室温（20 $^\circ\text{C}$ ）での2C放電時の容量維持率を測定した。また、充放電サイクル特性を調べるために0.5Cレートでの4.2V定電流・定電圧の3時間充電と1Cレートの2.7V放電のサイクルを繰り返し300サイクル後の容量維持率を測定した。また、4.2V充電後85 $^\circ\text{C}$ で120時間の高温貯蔵後



の膨れを測定した。以上の実施例1の電池の電解液組成、初充電条件、及び電池特性を表1に示す。

【0223】(実施例2～実施例7) 電解液の溶媒の組成を表1に示す如く変えた以外は実施例1と同様にして薄型非水電解液二次電池を得て電池評価を行った。各実施例の電池の電解液組成、初充電条件、及び電池特性を表1に示す。

【0224】(実施例8) 実施例8は外装材として厚さが0.2mmのアルミニウム缶を使用し、接着性を有する高分子を添加せず、外寸を厚さ3.2mm、幅40mm、高さ70mmとした以外は実施例1の薄型非水電解液二次電池と同様にして薄型非水電解液二次電池を得て電池評価を行った。実施例8の電池の電解液組成、初充電条件、及び電池特性を表1に示す。

【0225】(実施例9～実施例11) 実施例1と初充電時の温度を表1に示す如く変えた以外は実施例1と同様にして薄型非水電解液二次電池を得て電池評価を行った。各実施例の電池の電解液組成、初充電条件、及び電池の特性を表1に示す。

【0226】(実施例12、13) 電解液の溶媒の組成を表1に示す如く変えた以外は実施例1と同様にして薄型非水電解液二次電池を得て電池評価を行った。各実施例の電池の電解液組成、初充電条件、及び電池特性を表1に示す。

【0227】(比較例1) 非水電解液として100%BLに1.5モル/lのLiBF<sub>4</sub>を溶解したものをを用いる以外実施例1と同様にして薄型非水電解液二次電池を得て電池評価を行った。比較例1の電池の電解液組成、初充電条件、及び電池特性を表2に示す。

【0228】(比較例2) 非水電解液にBLとECとMECとの混合溶媒(体積比率50:25:25)に1.5モル/lのLiBF<sub>4</sub>を溶解したものをを用いる以外、実施例1と同様な薄型非水電解液二次電池を得て電池評価を行った。比較例2の電池の電解液組成、初充電条件、及び電池特性を表2に示す。

【0229】(比較例3) 非水電解液にBLとEC(体積比率50:50)に1.5モル/lのLiBF<sub>4</sub>を溶解したものをを用い、初充電時の温度と充電レートを変えた以外は実施例1と同様な薄型非水電解液二次電池を得て電池評価を行った。比較例3の電池の電解液組成、初充電条件、及び電池特性を表2に示す。

【0230】(比較例4) 非水電解液にBLとMEC(体積比率25:75)に1モル/lのLiPF<sub>6</sub>を溶解したものをを用いる以外実施例1と同様な薄型非水電解液二次電池を得て電池評価を行った。比較例4の電池の

電解液組成、初充電条件、及び電池特性を表2に示す。

【0231】(比較例5) 非水電解液にBLとEC(体積比率25:75)に1.5モル/lのLiBF<sub>4</sub>を溶解したものをを用いる以外実施例1と同様な薄型非水電解液二次電池を得て電池評価を行った。比較例5の電池の電解液組成、初充電条件、及び電池特性を表2に示す。

【0232】(比較例6) 非水電解液にBLとEC(体積比率50:50)に0.8モル/lのLiPF<sub>6</sub>を溶解したものをを用い、初充電時の温度を25℃とした以外実施例1と同様な薄型非水電解液二次電池を得て電池評価を行った。比較例6の電池の電解液組成、初充電条件、及び電池特性を表2に示す。

【0233】(比較例7) 非水電解液にBLとEC(体積比率50:50)に1.5モル/lのLiBF<sub>4</sub>を溶解したものをを用い、初充電時の温度を25℃とした以外実施例8と同様な薄型非水電解液二次電池を得て電池評価を行った。比較例7の電池の電解液組成、初充電条件、及び電池特性を表2に示す。

【0234】(比較例8) 非水電解液にBLとEC(体積比率99:1)に1.5モル/lのLiBF<sub>4</sub>を溶解したものをを用い、初充電時の温度を25℃とした以外実施例1と同様な薄型非水電解液二次電池を得て電池評価を行った。比較例8の電池の電解液組成、初充電条件、及び電池特性を表2に示す。

【0235】(比較例9) 非水電解液にBLとECとDEC(体積比率50:25:25)に1.5モル/lのLiBF<sub>4</sub>を溶解したものをを用いる以外実施例1と同様な薄型非水電解液二次電池を得て電池評価を行った。比較例9の電池の電解液組成、初充電条件、及び電池特性を表2に示す。

【0236】(比較例10) 非水電解液にBLとECとMEC(体積比率50:25:25)に1.5モル/lのLiBF<sub>4</sub>を溶解したものをを用いる以外実施例1と同様な薄型非水電解液二次電池を得て電池評価を行った。比較例10の電池の電解液組成、初充電条件、及び電池特性を表2に示す。

【0237】(比較例11) 非水電解液としてBLとPCとEC(体積比率50:25:25)に1.5モル/lのLiBF<sub>4</sub>を溶解したものをを用いる以外実施例1と同様にして薄型非水電解液二次電池を得て電池評価を行った。比較例11の電池の電解液組成、初充電条件、及び電池特性を表2に示す。

【0238】

【表1】

	電解液組成		初充電条件 (温度/ 充電レート)	容量 (Ah)	内部 インピーダンス ( $m\cdot\Omega$ )	容量と内部インピー ダンスの積 ( $m\cdot\Omega\cdot Ah$ )	20℃放電時 容量維持率 (%)	300 サイクル後 容量維持率 (%)	85℃ 貯蔵後 膨れ (%)
	溶媒	電解質/ 濃度							
実施例 1	75%BL 25%EC	LiBF <sub>4</sub> / 1.5mol/l	40℃/0.2 C	0.60	80	48	85	90	3
実施例 2	90%BL 10%EC	LiBF <sub>4</sub> / 1.5mol/l	40℃/0.2 C	0.62	75	46.5	90	90	2
実施例 3	95%BL 5%EC	LiBF <sub>4</sub> / 1.5mol/l	40℃/0.2 C	0.63	70	44.1	90	85	1
実施例 4	60%BL 40%EC	LiBF <sub>4</sub> / 1.5mol/l	40℃/0.2 C	0.57	90	51.3	70	80	5
実施例 5	75%BL 15%EC 10%DEC	LiBF <sub>4</sub> / 1.5mol/l	40℃/0.2 C	0.65	65	42.25	90	93	8
実施例 6	75%BL 15%EC 10%MEC	LiBF <sub>4</sub> / 1.5mol/l	40℃/0.2 C	0.65	65	42.25	90	94	8
実施例 7	75%BL 25%EC	LiPF <sub>6</sub> / 0.8mol/l	40℃/0.2 C	0.80	80	48	80	80	5
実施例 8	75%BL 25%EC	LiBF <sub>4</sub> / 1.5mol/l	40℃/0.2 C	0.60	85	51	85	90	0.5
実施例 9	75%BL 25%EC	LiBF <sub>4</sub> / 1.5mol/l	30℃/0.2 C	0.50	100	50	60	80	3
実施例 10	75%BL 25%EC	LiBF <sub>4</sub> / 1.5mol/l	60℃/0.2 C	0.62	75	46.5	85	85	3
実施例 11	75%BL 25%EC	LiBF <sub>4</sub> / 1.5mol/l	80℃/0.2 C	0.45	100	45	50	70	2
実施例 12	55%BL 45%EC	LiBF <sub>4</sub> / 1.5mol/l	40℃/0.2 C	0.57	90	51.3	65	82	5
実施例 13	65%BL 35%EC	LiBF <sub>4</sub> / 1.5mol/l	40℃/0.2 C	0.60	85	51	83	90	3

	電解液組成		初充電条件 (温度/ 充電レート)	容量 (Ah)	内部 インピーダンス (m $\cdot$ $\Omega$ )	容量と内部インピー ダンスの積 (m $\cdot$ $\Omega$ Ah)	2C放電時 容量維持率 (%)	300サイクル後 容量維持率 (%)	85℃ 貯蔵後 膨れ (%)
	溶媒	電解質/ 濃度							
比較例 1	100%BL	LiBF <sub>4</sub> / 1.5mol/l	40℃/0.2C	0.4	300	120	10	10	1
比較例 2	50%BL	LiBF <sub>4</sub> / 1.5mol/l	40℃/0.2C	0.4	150	60	30	50	5
	25%EC								
比較例 3	25%MEC	LiBF <sub>4</sub> / 1.5mol/l	25℃/1C	0.4	300	120	40	20	3
	50%BL								
比較例 4	50%EC	LiPF <sub>6</sub> / 1mol/l	40℃/0.2C	0.6	80	48	20	85	50
	75%MEC								
比較例 5	25%BL	LiBF <sub>4</sub> / 1.5mol/l	40℃/0.2C	0.3	500	150	10	20	20
	75%EC								
比較例 6	50%BL	LiPF <sub>6</sub> / 0.8mol/l	25℃/0.2C	0.3	400	120	30	20	100
	50%EC								
比較例 7	50%BL	LiBF <sub>4</sub> / 1.5mol/l	25℃/0.2C	0.3	400	120	20	50	10
	50%EC								
比較例 8	99%BL	LiBF <sub>4</sub> / 1.5mol/l	25℃/0.2C	0.3	400	120	30	10	10
	1%EC								
比較例 9	50%BL	LiBF <sub>4</sub> / 1.5mol/l	40℃/0.2C	0.4	150	60	50	60	100
	25%EC								
比較例 10	25%BL	LiBF <sub>4</sub> / 1.5mol/l	40℃/0.2C	0.4	150	60	60	60	100
	25%MEC								
比較例 11	50%BL	LiBF <sub>4</sub> / 1.5mol/l	40℃/0.2C	0.25	300	75	40	20	5
	25%PC								

【0240】表1、表2から明らかなように、厚さが0.3mm以下の外装材と、50体積%より多く、95体積%以下のBLを含む非水溶媒を含有する非水電解液を備えた実施例1～13の二次電池は、高温貯蔵時に外装材が膨れるのを抑制することができ、2Cでの放電容量及び300サイクル後の容量維持率を向上できることがわかる。

【0241】これに対し、比較例1～3、11の二次電池は、高温貯蔵時の外装材の膨れを抑制できるものの、2Cでの放電容量及び300サイクル後の容量維持率が実施例1～13に比べて劣ることがわかる。また、比較例4～10の二次電池は、高温貯蔵時の外装材の膨れが

実施例1～13に比べて大きいことがわかる。なお、比較例1の二次電池に含まれる非水電解液は、前述した特開平11-97062号公報に開示された非水電解液に相当するものである。また、比較例11の二次電池に含まれる非水電解液は、前述した特開平4-14769号公報に開示された非水電解液に相当するものである。

【0242】(実施例14) 外装材として厚さが0.35mmのアルミニウム缶を用い、電池寸法が実施例1と同様(厚さが3mm、幅が40mm、高さが70mm)になるように電極群の厚さを薄くすること以外は、前述した実施例1と同様にして薄型非水電解液二次電池を製造した。得られた二次電池は、容量が0.4Ahであつ

た。

【0243】（実施例15）非水電解液として、24体積%のエチレンカーボネート（EC）、75体積%のγ-ブチロラクトン（BL）及び1体積%のビニレンカーボネート（VC）からなる非水溶媒に四フッ化ホウ酸リチウム（LiBF<sub>4</sub>）を1.5モル/l溶解したものを用いること以外は、前述した実施例1と同様にして薄型非水電解液二次電池を製造した。

【0244】（実施例16）非水電解液として、23体積%のエチレンカーボネート（EC）、75体積%のγ-ブチロラクトン（BL）及び2体積%のビニレンカーボネート（VC）からなる非水溶媒に四フッ化ホウ酸リチウム（LiBF<sub>4</sub>）を1.5モル/l溶解したものを用いること以外は、前述した実施例1と同様にして薄型非水電解液二次電池を製造した。

【0245】（実施例17）非水電解液として、24.5体積%のエチレンカーボネート（EC）、75体積%のγ-ブチロラクトン（BL）及び0.5体積%のビニ

レンカーボネート（VC）からなる非水溶媒に四フッ化ホウ酸リチウム（LiBF<sub>4</sub>）を1.5モル/l溶解したものを用いること以外は、前述した実施例1と同様にして薄型非水電解液二次電池を製造した。

【0246】（実施例18）非水電解液として、25体積%のエチレンカーボネート（EC）、74体積%のγ-ブチロラクトン（BL）及び1体積%のトルエンからなる非水溶媒に四フッ化ホウ酸リチウム（LiBF<sub>4</sub>）を1.5モル/l溶解したものを用いること以外は、前述した実施例1と同様にして薄型非水電解液二次電池を製造した。

【0247】得られた実施例15～18の二次電池について、前述した実施例1で説明したのと同様にして容量、内部インピーダンス、2C放電時の容量維持率、300サイクル後の容量維持率及び85℃で貯蔵後の膨れを測定し、その結果を下記表3に示す。

【0248】

【表3】

	第3溶媒の種類	第3溶媒比率 (vol%)	容量 (Ah)	内部インピーダンス (mΩ)	容量と内部インピーダンスの積 (mΩ・Ah)	2C放電容量維持率 (%)	300サイクル後維持率 (%)	85℃貯蔵後膨れ (%)
実施例15	VC	1	0.62	75	46.5	90	94	4
実施例16	VC	2	0.62	75	46.5	90	95	4.5
実施例17	VC	0.5	0.61	78	47.58	88	92	3
実施例18	トルエン	1	0.62	75	46.5	85	88	3

【0249】表3から明らかなように、50体積%より多く、95体積%以下のBL、EC及びVCを含む非水電解液を備えた実施例15～17の二次電池と、50体積%より多く、95体積%以下のBL、EC及び芳香族化合物を含む非水電解液を備えた実施例18の二次電池は、実施例1の二次電池に比べて、300サイクル後の容量維持率が高いことがわかる。

【0250】（実施例19）セパレータとして、厚さが25μmで、120℃、1時間での熱収縮が20%で、空気透過率が90sec/100cm<sup>3</sup>で、かつ多孔度が50%のポリエチレン製多孔質フィルムを用いること以外は、前述した実施例1と同様にして薄型非水電解液二次電池を製造した。

【0251】（実施例20）セパレータの多孔質フィルムの空気透過率を580sec/100cm<sup>3</sup>にすること以外は、前述した実施例19と同様にして薄型非水電

解液二次電池を製造した。

【0252】（実施例21）セパレータの多孔質シートの空気透過率を400sec/100cm<sup>3</sup>にすること以外は、前述した実施例19と同様にして薄型非水電解液二次電池を製造した。

【0253】（実施例22）セパレータの多孔質シートの空気透過率を150sec/100cm<sup>3</sup>にすること以外は、前述した実施例19と同様にして薄型非水電解液二次電池を製造した。

【0254】得られた実施例19～22の二次電池について、前述した実施例1で説明したのと同様にして容量、内部インピーダンス、2C放電時の容量維持率、300サイクル後の容量維持率及び85℃で貯蔵後の膨れを測定し、その結果を下記表4に示す。

【0255】

【表4】

	セパレータ 空気透過率 (sec/100cm <sup>2</sup> )	容量 (Ah)	内部 インピー ダンス (mΩ)	容量と内部 インピーダ ンスの積 (mΩ・Ah)	2C 放電容量 維持率 (%)	300サイ クル後 維持率 (%)	8.5℃ 貯蔵後 膨れ (%)
実施例 19	90	0.61	70	42	90	95	3
実施例 20	580	0.55	120	60	50	70	3
実施例 21	400	0.56	100	55	60	75	3
実施例 22	150	0.58	90	52.2	86	83	3

【0256】（実施例23）接着性を有する高分子を添加しないこと以外は、前述した実施例1で説明したのと同様にして電極群を作製した。得られた電極群を外装材である厚さが0.20mmのアルミニウム缶に収納した。次いで、80℃の高温真空雰囲気において前記外装材に電極群の厚さ方向に沿って10kg/cm<sup>2</sup>の圧力でプレスを施すことにより、正極、負極及びセパレータを前記正極及び負極に含まれる結着剤を熱硬化させて一体化した。

【0257】24.5体積%のエチレンカーボネート（EC）、75体積%のγ-ブチロラクトン（BL）及び0.5体積%のビニレンカーボネート（VC）からなる非水溶媒に四フッ化ホウ酸リチウム（LiBF<sub>4</sub>）を1.5モル/l溶解させ、非水電解液を調製した。前記アルミニウム缶内の電極群に前記非水電解液を電池容量1Ah当たりの量が4.7gと同様となるように注入し、封口することにより厚さが3.2mm、幅が40mm、高さが70mmの薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0258】（実施例24）接着性を有する高分子を添加しないこと以外は、前述した実施例1で説明したのと同様にして電極群を作製した。得られた電極群を外装材

である厚さが0.20mmのアルミニウム缶に収納した。次いで、80℃の高温真空雰囲気において前記外装材に電極群の厚さ方向に沿って10kg/cm<sup>2</sup>の圧力でプレスを施すことにより、正極、負極及びセパレータを前記正極及び負極に含まれる結着剤を熱硬化させて一体化した。

【0259】23体積%のエチレンカーボネート（EC）、75体積%のγ-ブチロラクトン（BL）及び2体積%のビニレンカーボネート（VC）からなる非水溶媒に四フッ化ホウ酸リチウム（LiBF<sub>4</sub>）を1.5モル/l溶解させ、非水電解液を調製した。前記アルミニウム缶内の電極群に前記非水電解液を電池容量1Ah当たりの量が4.7gと同様となるように注入し、厚さが3.2mm、幅が40mm、高さが70mmの薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0260】得られた実施例23～24の二次電池について、前述した実施例1で説明したのと同様にして容量、内部インピーダンス、2C放電時の容量維持率、300サイクル後の容量維持率及び85℃で貯蔵後の膨れを測定し、その結果を下記表5に示す。

【0261】

【表5】

	容量 (Ah)	内部インピー ダンス (mΩ)	容量と内部イン ピーダンスの積 (mΩ・Ah)	2C放電 容量維持率 (%)	300サイクル後 維持率 (%)	85℃貯蔵後 膨れ (%)
実施例 23	0.61	78	47.58	88	92	0.5
実施例 24	0.62	75	46.5	90	95	0.7

【0262】表5から明らかなように、実施例23～24の二次電池は、高容量で、2C放電時及び300サイクル後の容量維持率が高く、かつ85℃で貯蔵した際の膨れを抑制できることがわかる。

【0263】（実施例25）外装材として、アルミ箔の両面をポリプロピレンで覆った厚さ500μmのラミネートフィルムを用い、電池寸法を厚さが4mm、幅が100mm、高さが280mmにすること以外は、前述した実施例1と同様にして非水電解液二次電池を製造した。

【0264】得られた実施例25の二次電池について、前述した実施例1で説明したのと同様にして容量、2C放電時の容量維持率、300サイクル後の容量維持率及び85℃で貯蔵後の膨れを測定した。その結果、実施例25の二次電池は、容量が6Ahで、2C放電時容量維持率が85%で、300サイクル後の容量維持率が90%で、85℃貯蔵後の膨れが3%であった。従って、50体積%より多く、95体積%以下のBLを含む非水溶媒を用いると、電気自動車のような大型の電池の外装材として厚さが0.5mmのラミネートフィルムを使用で

きることを確認できた。

【0265】（実施例26）

＜正極の作製＞まず、リチウムコバルト酸化物（ $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ；但し、 $x$ は $0 \leq x \leq 1$ である）粉末91重量%をアセチレンブラック2.5重量%、グラファイト3重量%及びポリフッ化ビニリデン（PVdF）4重量%とN-メチルピロリドン（NMP）溶液を加えて共に混合し、厚さが $10\mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる集電体の両面に塗布した後、乾燥し、プレスすることにより、集電体の各面に密度が $3.3\text{g}/\text{cm}^3$ で、空隙率が34%で、厚さが $48\mu\text{m}$ の正極活物質層が担持された構造の正極を作製した。

【0266】＜負極の作製＞炭素質材料として $3000^\circ\text{C}$ で熱処理したメソフェーズピッチ系炭素繊維（繊維径が $8\mu\text{m}$ 、平均繊維長が $20\mu\text{m}$ 、平均面間隔

（ $d_{002}$ ）が $0.3360\text{nm}$ ）の粉末を93重量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（PVdF）7重量%と、N-メチルピロリドン溶液を混合し、これを厚さが $10\mu\text{m}$ の銅箔からなる集電体の両面に塗布し、乾燥し、プレスすることにより、集電体の各面に密度が $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ で、空隙率が41%で、厚さが $45\mu\text{m}$ の負極活物質層が担持された構造の負極を作製した。

【0267】＜セパレータ＞厚さが $20\mu\text{m}$ 、多孔度が50%のポリエチレン製多孔質フィルムからなるセパレータを用意した。

【0268】＜電極群の作製＞前記正極及び前記負極をその間に前記セパレータを介して渦巻き状に捲回した後、扁平状に成形し、厚さが2.5mm、幅が30mm、高さが50mmの扁平型電極群を作製した。

【0269】＜非水電解液の調製＞四フッ化ホウ酸リチウム（ $\text{LiBF}_4$ ）をエチレンカーボネート（EC）とγ-ブチロラクトン（BL）の混合溶媒（混合体積比率25：75）に1.5モル/l溶解して非水電解液を調製した。

【0270】次いで、アルミ箔の両面をポリプロピレンで覆った厚さ $100\mu\text{m}$ のラミネートフィルムを袋状に成形し、これに前記電極群を収納し、厚さが2.7mmになるように両面をホルダで挟んだ。接着性を有する高分子であるポリフッ化ビニリデン（PVdF）を有機溶媒であるジメチルフォルムアミド（沸点が $153^\circ\text{C}$ ）に0.3重量%溶解させた。得られた溶液を前記ラミネー

トフィルム内の電極群に電池容量 $100\text{mAh}$ 当たりの量が0.6mlとなるように注入し、前記溶液を前記電極群の内部に浸透させると共に、前記電極群の表面全体に付着させた。

【0271】次いで、前記ラミネートフィルム内の電極群に $80^\circ\text{C}$ で真空乾燥を12時間施すことにより前記有機溶媒を蒸発させ、正極、負極及びセパレータの空隙に接着性を有する高分子を保持させると共に、前記電極群の表面に多孔質な接着部を形成した。

【0272】前記ラミネートフィルム内の電極群に前記非水電解液を電池容量 $1\text{Ah}$ 当たりの量が2gとなるように注入し、厚さが3mm、幅が32mm、高さが55mmの薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0273】この非水電解液二次電池に対し、初充電工程として以下の処置を施した。まず、 $40^\circ\text{C}$ の高温環境下に5h放置した後、その環境下で $0.2\text{C}$ （ $120\text{mA}$ ）で4.2Vまで定電流・定電圧充電を10時間行った。その後 $0.2\text{C}$ で2.7Vまで放電し、さらに2サイクル目も1サイクル目と同様な条件で充電を行い非水電解液二次電池を製造した。

【0274】得られた非水溶媒二次電池の室温（ $20^\circ\text{C}$ ）での大電流放電特性を調べるために $3\text{C}$ 放電時の容量維持率を測定した。この際、 $0.2\text{C}$ での放電容量を基準容量とした。また、充放電サイクル特性を調べるために $0.7\text{C}$ レートでの4.2V定電流・定電圧の3時間充電と $1\text{C}$ レートの2.7V放電のサイクルを繰り返し、300サイクル後の容量維持率を測定した。また、4.2V充電後 $85^\circ\text{C}$ で120時間の高温度貯蔵後の膨れを測定した。以上の実施例26の電池の初期容量、活物質層厚さ、電解液の溶媒のγ-ブチロラクトンの含有比率、及び電池特性を表6に示す。

【0275】（実施例27～37、A、B及び比較例12～13）正極活物質層と負極活物質層の片面の厚さ、及び電解液の溶媒のγ-ブチロラクトンの含有比率を表6に示す如く変えた以外は実施例26と同様にして薄型非水電解液二次電池を得て電池評価を行った。各電池の初期容量、活物質層厚さ、電解液の溶媒のγ-ブチロラクトンの含有比率、及び電池特性を表6に併記する。

【0276】

【表6】

	容量 (A h)	正極活物質層 片面厚さ ( $\mu\text{m}$ )	負極活物質層 片面厚さ ( $\mu\text{m}$ )	BL含有比率 (体積%)	3C放電時 容量維持率 (%)	300サイクル 容量維持率 (%)	85°C貯蔵 膨れ (%)
実施例 26	0.32	48	45	75	96	90	3
実施例 27	0.35	60	56	75	92	80	3
実施例 28	0.30	39	36	75	98	93	3
実施例 29	0.25	24	23	75	99	94	3
実施例 30	0.12	10	9.5	75	98	88	2
実施例 31	0.30	48	45	60	90	80	4
実施例 32	0.31	48	45	70	95	82	3
実施例 33	0.33	48	45	90	97	92	2
実施例 34	0.31	48	45	95	98	80	1
実施例 35	0.28	48	45	40	80	80	6
実施例 36	0.36	60	65	75	90	82	3
実施例 37	0.38	80	80	75	80	75	3
実施例 A	0.35	87	90	75	50	50	3
実施例 B	0.05	8	8	75	80	85	2
比較例 12	0.30	105	108	30	20	30	6
比較例 13	0.10	8	8	30	40	60	6

【0277】表6から明らかなように、正極活物質層の厚さが10～100 $\mu\text{m}$ である正極と、厚さが0.3mm以下の外装材と、40～95体積%のBLを含む非水溶媒を含有する非水電解液を備えた実施例26～37、A、Bの二次電池は、高温貯蔵時に外装材が膨れるのを抑制することができ、初期容量、3Cでの放電容量及び300サイクル後の容量維持率を向上できることがわかる。

【0278】これに対し、比較例12の二次電池は、3Cでの放電容量及び300サイクル後の容量維持率が実施例26～37、A、Bに比べて劣ることがわかる。また、比較例13の二次電池は、3Cでの放電容量が実施例26～37、A、Bに比べて劣ることがわかる。

【0279】(実施例38) 非水電解液として、24.9体積%のエチレンカーボネート(EC)、75体積%の $\gamma$ -ブチロラクトン(BL)及び0.1体積%のビニレンカーボネート(VC)からなる非水溶媒に四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF<sub>4</sub>)を1.5モル/l溶解したものを用いること以外は、前述した実施例26と同様にして薄型非水電解液二次電池を製造した。

【0280】(実施例39) 非水電解液として、24体積%のエチレンカーボネート(EC)、75体積%の $\gamma$ -ブチロラクトン(BL)及び1体積%のビニレンカーボネート(VC)からなる非水溶媒に四フッ化ホウ酸リ

チウム(LiBF<sub>4</sub>)を1.5モル/l溶解したものを用いること以外は、前述した実施例26と同様にして薄型非水電解液二次電池を製造した。

【0281】(実施例40) 非水電解液として、20体積%のエチレンカーボネート(EC)、75体積%の $\gamma$ -ブチロラクトン(BL)及び5体積%のビニレンカーボネート(VC)からなる非水溶媒に四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF<sub>4</sub>)を1.5モル/l溶解したものを用いること以外は、前述した実施例26と同様にして薄型非水電解液二次電池を製造した。

【0282】(実施例41) 非水電解液として、25体積%のエチレンカーボネート(EC)、74体積%の $\gamma$ -ブチロラクトン(BL)及び1体積%のトルエンからなる非水溶媒に四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF<sub>4</sub>)を1.5モル/l溶解したものを用いること以外は、前述した実施例26と同様にして薄型非水電解液二次電池を製造した。

【0283】得られた実施例38～41の二次電池について、前述した実施例26で説明したのと同様にして容量、3C放電時の容量維持率、300サイクル後の容量維持率及び85°Cで貯蔵後の膨れを測定し、その結果を下記表7に示す。

【0284】

【表7】



	第3溶媒 の種類	第3溶媒 比率 (vol%)	容量 (Ah)	3C放電 容量維持率 (%)	300サイクル後 維持率 (%)	85℃貯蔵後 膨れ (%)
実施例38	VC	0.1	0.32	96	92	3
実施例39	VC	1	0.33	96	96	4
実施例40	VC	5	0.30	92	93	6
実施例41	トルエン	1	0.32	88	90	3

【0285】表7から明らかなように、40～95体積%のBL、EC及びVCを含む非水電解液を備えた実施例38～40の二次電池と、40～95体積%のBL、EC及び芳香族化合物を含む非水電解液を備えた実施例41の二次電池は、実施例26の二次電池に比べて、300サイクル後の容量維持率が高いことがわかる。

【0286】（実施例42）セパレータとして、厚さが25 $\mu$ mで、120℃、1時間での熱収縮が20%で、空気透過率が90sec/100cm<sup>3</sup>で、かつ多孔度が50%のポリエチレン製多孔質フィルムを用いること以外は、前述した実施例26と同様にして薄型非水電解液二次電池を製造した。

【0287】（実施例43）セパレータの多孔質フィルムの空気透過率を580sec/100cm<sup>3</sup>にすること以外は、前述した実施例42と同様にして薄型非水電解液二次電池を製造した。

【0288】（実施例44）セパレータの多孔質シートの空気透過率を400sec/100cm<sup>3</sup>にすること以外は、前述した実施例42と同様にして薄型非水電解液二次電池を製造した。

【0289】（実施例45）セパレータの多孔質シートの空気透過率を150sec/100cm<sup>3</sup>にすること以外は、前述した実施例42と同様にして薄型非水電解液二次電池を製造した。

【0290】得られた実施例42～45の二次電池について、前述した実施例26で説明したのと同様にして容量、3C放電時の容量維持率、300サイクル後の容量維持率及び85℃で貯蔵後の膨れを測定し、その結果を下記表8に示す。

【0291】

【表8】

	セパレータ 空気透過率 (sec/100cm <sup>3</sup> )	容量 (Ah)	3C放電 容量維持率 (%)	300サイクル後 維持率 (%)	85℃貯蔵後 膨れ (%)
実施例42	90	0.31	97.5	95	3
実施例43	580	0.25	80	70	2.8
実施例44	400	0.26	85	75	2.8
実施例45	150	0.28	95	88	3

【0292】（実施例46）接着性を有する高分子を添加しないこと以外は、前述した実施例26で説明したのと同様にして電極群を作製した。得られた電極群を外装材である厚さが0.18mmのアルミニウム缶に収納した。次いで、80℃の高温真空雰囲気において前記外装材に電極群の厚さ方向に沿って10kg/cm<sup>2</sup>の圧力でプレスを施すことにより、正極、負極及びセパレータを前記正極及び負極に含まれる結着剤を熱硬化させて一体化した。

【0293】24.5体積%のエチレンカーボネート（EC）、75体積%の $\gamma$ -ブチロラクトン（BL）及び0.5体積%のビニレンカーボネート（VC）からなる非水溶媒に四フッ化ホウ酸リチウム（LiBF<sub>4</sub>）を1.5モル/l溶解させ、非水電解液を調製した。前記

アルミニウム缶内の電極群に前記非水電解液を電池容量1Ah当たりの量が4.7gと同様となるように注入し、封口することにより厚さが3mm、幅が32mm、高さが55mmの薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0294】（実施例47）接着性を有する高分子を添加しないこと以外は、前述した実施例26で説明したのと同様にして電極群を作製した。得られた電極群を外装材である厚さが0.25mmのアルミニウム缶に収納した。次いで、80℃の高温真空雰囲気において前記外装材に電極群の厚さ方向に沿って10kg/cm<sup>2</sup>の圧力でプレスを施すことにより、正極、負極及びセパレータを前記正極及び負極に含まれる結着剤を熱硬化させて一体化した。

【0295】24体積%のエチレンカーボネート（EC）、75体積%のγ-ブチロラクトン（BL）及び2体積%のビニレンカーボネート（VC）からなる非水溶媒に四フッ化ホウ酸リチウム（ $\text{LiBF}_4$ ）を1.5モル/l溶解させ、非水電解液を調製した。前記アルミニウム缶内の電極群に前記非水電解液を電池容量1Ah当たりの量が4.7gと同様となるように注入し、厚さが3mm、幅が32mm、高さが55mmの薄型非水電解

液二次電池を組み立てた。

【0296】得られた実施例46～47の二次電池について、前述した実施例26で説明したのと同様にして容量、3C放電時の容量維持率、300サイクル後の容量維持率及び85℃で貯蔵後の膨れを測定し、その結果を下記表9に示す。

【0297】

【表9】

	容量 (Ah)	3C放電 容量維持率 (%)	300サイクル後 維持率 (%)	85℃貯蔵後 膨れ (%)
実施例46	0.32	96	95	0.5
実施例47	0.33	96	97	0.6

【0298】表9から明らかなように、実施例46～47の二次電池は、高容量で、3C放電時及び300サイクル後の容量維持率が高く、かつ85℃で貯蔵した際の膨れを抑制できることがわかる。

【0299】（実施例48）外装材として、アルミ箔の両面をポリプロピレンで覆った厚さ500μmのラミネートフィルムを用い、電池寸法を厚さが4mm、幅が80mm、高さが220mmにすること以外は、前述した実施例26と同様にして非水電解液二次電池を製造した。

【0300】得られた実施例48の二次電池について、前述した実施例26で説明したのと同様にして容量、3C放電時の容量維持率、300サイクル後の容量維持率及び85℃で貯蔵後の膨れを測定した。その結果、実施例48の二次電池は、容量が3.2Ahで、3C放電時容量維持率が96%で、300サイクル後の容量維持率が90%で、85℃貯蔵後の膨れが3%であった。従って、正極活物質層の厚さを10～100μmにし、かつ40～95体積%のBLを含む非水溶媒を用いると、電気自動車のような大型の電池の外装材として厚さが0.5mmのラミネートフィルムを使用できることを確認できた。

【0301】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、高温で貯蔵した際の外装材の変形が抑制され、重量エネルギー密度、体積エネルギー密度、大電流放電特性及び充放電サイクル特性が向上された非水電解液二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】発明に係わる第1の非水電解液二次電池の一例を示す断面図。

【図2】図1のA部を示す拡大断面図。

【図3】図1の二次電池における正極、セパレータ及び負極の境界付近を示す模式図。

【図4】本発明に係わる第2の非水電解液二次電池における正極活物質層の厚さを説明するための断面図。

【図5】本発明に係わる第2の非水電解液二次電池の一例を示す断面図。

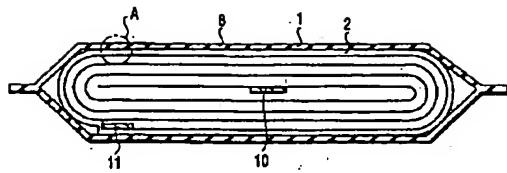
【図6】図5のB部を示す拡大断面図。

【図7】図5の二次電池における正極、セパレータ及び負極の境界付近を示す模式図。

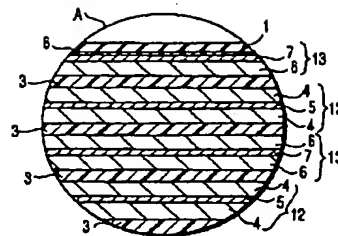
【符号の説明】

- 1…外装材、
- 2…電極群、
- 3…セパレータ、
- 4…正極層、
- 5…正極集電体、
- 6…負極層、
- 7…負極集電体、
- 8…接着層、
- 9…接着性を有する高分子、
- 12…正極、
- 13…負極、
- 21…外装材、
- 22…電極群、
- 23…セパレータ、
- 24…正極層、
- 25…正極集電体、
- 26…負極層、
- 27…負極集電体、
- 28…接着層、
- 29…接着性を有する高分子、
- 32…正極、
- 33…負極。

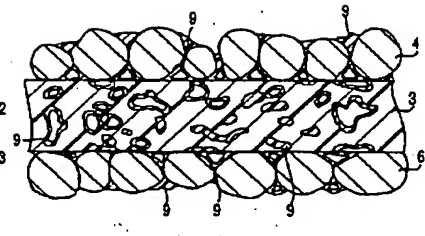
【図1】



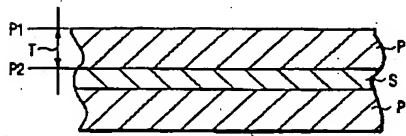
【図2】



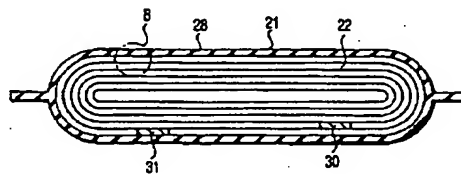
【図3】



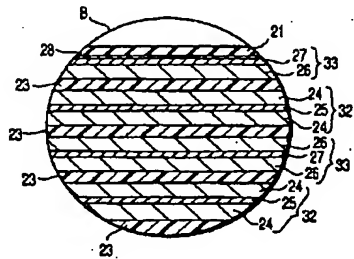
【図4】



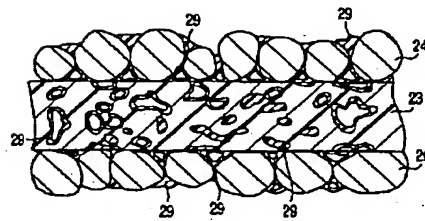
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72) 発明者 大崎 隆久  
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会  
社東芝川崎事業所内  
(72) 発明者 神田 基  
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会  
社東芝川崎事業所内

Fターム(参考) 5H014 AA04 EE08 HH01 HH06  
5H021 EE01 HH00 HH09  
5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AK03 AL06  
AL07 AM03 AM04 HJ00 HJ04  
HJ07